

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Геворгян Кнарик Перчовна

Каталитическое окисление серосодержащих соединений нефтяного происхождения с использованием гипохлорита натрия

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Анисимов Александр Владимирович

Москва – 2026

Оглавление

1. Введение	4
2. Обзор литературы	10
2.1. Безводородные способы очистки нефтяного сырья от соединений серы ...	14
2.1.1. Экстракционное обессеривание	15
2.1.2. Адсорбционное обессеривание	20
2.1.3. Биообессеривание.....	28
2.1.4. Алкилирование	33
2.2. Окислительное обессеривание	37
2.2.1. Катализаторы обессеривания	42
2.2.2. Окислители для обессеривания.....	49
2.2.3. Модификации окислительного обессеривания	60
2.3. Выводы из литературного обзора	62
3. Экспериментальная часть	66
3.1. Реактивы и углеводородное сырье	66
3.2. Аналитическое оборудование	67
3.3. Синтез катализаторов	70
3.3.1. Синтез жидкофазных амфифильных катализаторов.....	70
3.3.2. Синтез гетерогенных катализаторов на основе оксидов переходных металлов	70
3.3.3. Синтез катализаторов на основе карбидов	71
3.3.4. Методика приготовления модельных смесей.....	73
3.3.5. Методика окисления модельных смесей.....	73
3.3.6. Методика проведения окислительного обессеривания реального сырья.....	74
4. Обсуждение результатов	75
4.1. Жидкофазные амфифильные катализаторы.....	76
4.1.1. Физико-химические исследования катализаторов.....	77
4.1.2. Окисление модельной смеси	82
4.2. Гетерогенные катализаторы на основе оксидов переходных металлов	91
4.2.1. Физико-химические исследования катализаторов	91
4.2.2. Окисление модельных субстратов.....	95

4.3. Катализаторы на основе карбидов	106
4.3.1. Физико-химические исследования катализаторов	107
4.3.2. Окисление модельных смесей.....	119
4.4. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракций	130
4.4.1. Окисление прямогонной дизельной фракции в присутствии катализаторов Mo(10%)/SiO ₂ и V(10%)/SiO ₂	131
4.4.2. Окисление прямогонной дизельной фракции в присутствии катализатора карбида ванадия (VC* ₁₀₀).....	134
5. Заключение	138
6. Список литературы.....	139

1. Введение

Актуальность темы исследования. Ископаемые ресурсы продолжают оставаться основной мировой энергетикой, 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 к 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 – 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 ДБТ. 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 N₂), морфология (СЭМ, ПЭМ), термическая (ТГА) и восстановительная (хемосорбция H₂) 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 источников.

2. Обзор литературы¹

Углеводороды продолжают играть ключевую роль в обеспечении энергией мировой экономики, и их доля в общем потреблении остается значительной [5]. Растущие масштабы добычи углеводородных ископаемых, исчерпание их источников, приводят к многочисленным сложностям в энергетической отрасли. Усугубление экологических проблем вынуждает задуматься о будущей доступности и безопасности энергоресурсов и требует перехода к возобновляемым источникам энергии, из которых уже применяются: солнечная энергия, гидроэнергетика, ветроэнергетика, биоэнергия, приливная и геотермальная энергия, но они все еще не могут конкурировать с основными углеродсодержащими ископаемыми источниками энергии. Об этом свидетельствуют и данные о глобальном производстве и потреблении энергии, а также выбросах в процессе энергопотребления, с 2000 по 2021 года [6] (рис. 1)

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

1. **Геворгян К.П.**, Поликарпова П.Д. Окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных молибденосодержащих катализаторов // *Нефтехимия*. – 2023. – Т. 63, № 2. – С. 202-210. – EDN HJUSTD. Импакт-фактор **0,792** (РИНЦ), 0,72 п.л., доля вклада 70%
[перевод **Геворгян К.П.**, 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., **Геворгян К.П.**, 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. **Геворгян К.П.**, 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. **Геворгян К.П.**, 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%.

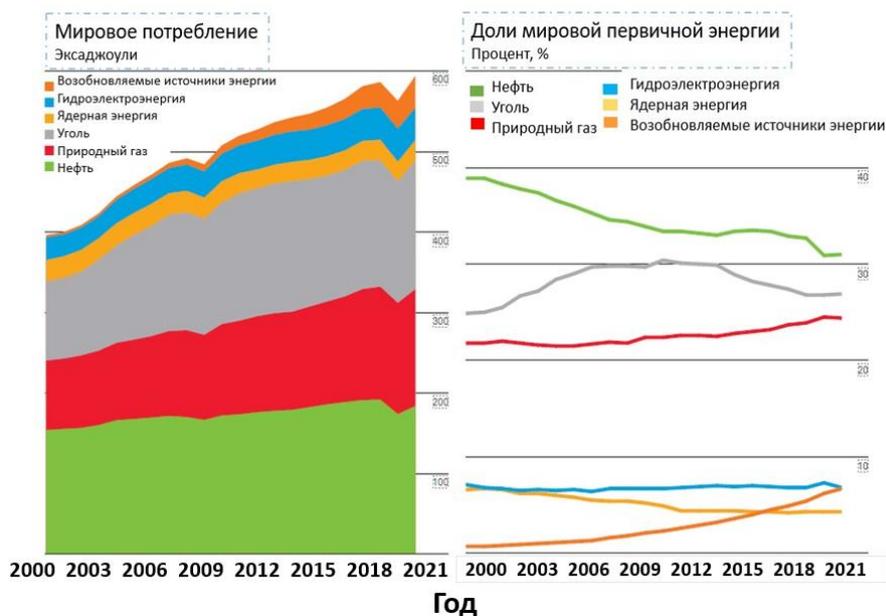


Рисунок 1. Статистика глобального производства и потребления энергии до 2021 года [6]

Запасы тяжёлой нефти оцениваются приблизительно в 825,1 миллиардов тонн, в то время как ресурсы легкой нефти снижаются из года в год [7]. В освоенных месторождениях оставшаяся нефть расположена глубоко, и труднодоступность приводит к сложностям не только при добыче, но и при переработке сырья, так как в тяжёлой нефти высокое содержание гетероатомных соединений, преимущественно сернистых [8]. В табл. 1 представлено фактический рост и прогноз роста содержания серы в основных освоенных месторождениях в ОПЕК(организация стран - экспортёров нефти) и в мире.

Таблица 1. Статистика роста содержания серы в добываемой нефти в мире и прогнозные данные [10]

Организация	2010	2015	2020	2025	2030	2035
ОПЕК	1,38	1,36	1,39	1,45	1,49	1,54
Не-ОПЕК	1,19	1,15	1,18	1,24	1,31	1,35
В мире	1,00	0,94	0,97	1,03	1,13	1,16

Сероочистка является важным этапом нефтепереработки, обеспечивающим удаление сернистых соединений, так как при их сгорании образуются оксиды серы, выбросы которых в атмосферу негативно влияют на окружающую среду. В свою очередь нефтеперерабатывающие заводы сталкиваются с проблемами, связанными с переработкой тяжёлой нефти, из-за потенциального риска выброса сероводорода, образующегося в процессе сероочистки, который негативно влияет на технологическое оборудование и окружающую среду [9].

Сернистые соединения также снижают эффективность действия катализаторов за счет связывания с их активными центрами, что приводит к снижению выхода продуктов и преждевременной дезактивации. Сернистые соединения в топливе становятся причиной коррозии двигателей внутреннего сгорания, а также дезактивируют катализаторы дожигания выходящих газов. Поэтому удаление сернистых соединений из нефти и нефтепродуктов до сверхнизкого значения имеет не только экологическое, но и экономическое значение. Многие страны применяют строгие экологические требования к содержанию серы в топливах и стремятся к «нулевым» значениям серы [10]. В табл. 2 представлены принятые стандарты по ограничению содержания серы в дизеле и бензине в разных странах.

Таблица 2. Стандарты, принятые по годам по общему содержанию серы в разных странах [12]

Страна	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Австралия				10							
				10							
Бразилия									500		
									50		
ЕС				10							
				10							
Индия						150					
						50					
КНР								10	10		
РФ											10
											10
Сингапур								50			
								10			
США		30									
		15									
Таиланд							50				
									50		
Япония			10								
			10								

Дизель
 Бензин

Наиболее распространенным технологическим методом удаления сернистых соединений из углеводородных фракций является гидроочистка [11]. Гидроочистка позволяет удалять серу, кислород, азот и металлы, а также асфальтены в условиях высоких температур и давлений при непрерывном потоке водорода с участием катализатора (рис. 2).

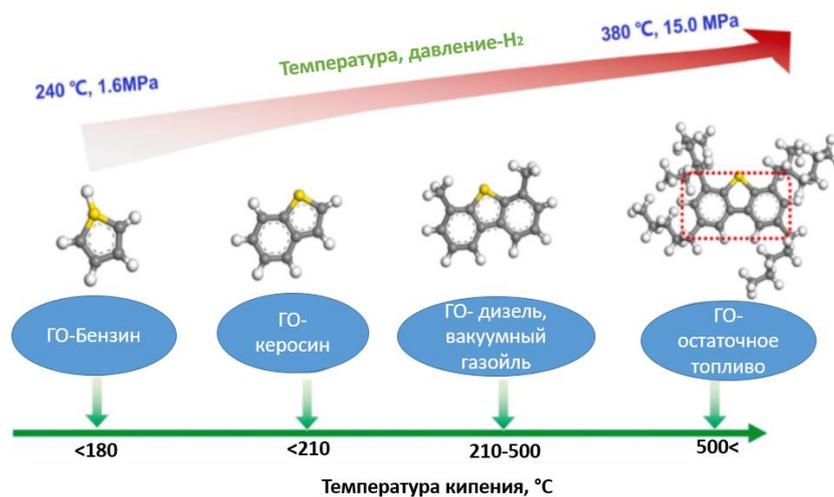


Рисунок 2. Изменения условия процесса гидроочистки, при разных сернистых соединениях, которые входят в состав сырой нефти [14]

Гидроочистка позволяет эффективно удалять сернистые соединения, но имеет свои определенные ограничения. В Таблице 3 приведены примеры катализаторов и условия проведения процесса гидроочистки для трудноудаляемых серосодержащих субстратов. Исходя из результатов таблицы для достижения высокой степени удаления серы (>95 %) из тяжелого сырья (газойль, вакуумный газойль) требуются более жесткие условия по сравнению с легкими фракциями (керосин). Среди катализаторов большую эффективность, как правило, демонстрируют биметаллические сульфидные катализаторы на оксидных носителях (Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃).

Ухудшение качества нефти обуславливает модификации установок гидроочистки и ведет к ужесточению условий проведения процесса, которые могут стать препятствием в общей эффективности и его результативности. Принципиальными недостатками можно назвать:

- увеличение потребления энергии, для проведения процесса за счет увеличения температуры до 400°C и давления до 130 атм;
- повышение скорости протекания побочных процессов в более жестких условиях, что ведет к повышению расхода водородсодержащего газа;
- крекинг ценных молекул, что приводит к снижению выхода целевых фракций;
- уменьшение срока службы катализаторов за счет ускоренного закоксовывания поверхности;
- отравление активных центров катализатора металлами (ванадий, никель и т.д.), содержание которых значительно в тяжёлых нефтях.

Таблица 3. Примеры гидроочистки (ГО) нефтяных фракций с обозначением типичных катализаторов и условий [15]

Процесс	Тип сырья	Катализатор	Исходное сод. S (ppm)	Темп. (°С)	Р (МПа)	Степень удаления S (%)	Источник
Глубокая ГО	Керосин	Co-Mo/Al ₂ O ₃	4000	300	2,9	67	[12]
Трёхступенчатая ГО	Дизель	CoMo + NiMo	5200	360	7,4	99	[13]
Глубокая ГО	Вакуумный газойль	Co-Mo/Al	1800	260	5,5	94	[14]
Глубокая ГО	Газойль	Co-Mo/Al ₂ O ₃	13300	350	5,5	95	[15]
Глубокая ГО	Вакуумный газойль	Co, Ni, Mo, W на Al ₂ O ₃ /SiO ₂	13300	320	8,5	90	[16]
Генерация H ₂ in situ	Эмульсия вода/толуол	–	–	340	–	99,9	[17]
Ступенчатая ГО	Дизель	NiMo/Al ₂ O ₃	4900	340	5	97	[18]
Ступенчатая ГО	Газойль	Co-Mo на MCM-41	5300	345	4	95	[19]
ГО на лабораторной установке	Дизель	NiMo/Al ₂ O ₃	16740	350	4	90	[20]
Глубокая ГО	Газойль	CoMo/Al ₂ O ₃ + NiMo/Al ₂ O ₃	14350	340	4	98	[21]
Глубокая ГО	Газойль	NiMo-сульфид на Al ₂ O ₃ или SiO ₂	13400	320	5,5	97	[22]
Глубокая ГО	Дизель	P и Ni–Al ₂ O ₃ , на оксикарбиды Mo	520	340	5	90	[23]
ГО	н-гептан	FeS–MoS на Al ₂ O ₃ и углерод	1000	280	1,0	30	[24]

Следовательно, актуальной становится задача не только модернизации технологии гидроочистки, но и разработка новых методов сероочистки, которые могут как дополнять гидроочистку, так и применяться отдельно на тех нефтеперерабатывающих заводах, где нет установок гидроочистки, требующих источников водорода.

2.1. Безводородные способы очистки нефтяного сырья от соединений серы

Как используемые, так и новые разрабатываемые методы сероочистки должны быть нацелены на повышение эффективности процесса, снижении затрат и негативного влияния на

окружающую среду [25]. Предлагаемые новые методы обессеривания позволяют достигнуть высоких степеней сероочистки, развивать новые стратегии, с помощью которых возможно будет соблюдать строгие стандарты содержания серы в топливе [26].

В качестве альтернативных методов сероочистки рассматриваются - адсорбционное, экстракционное обессеривание, биообессеривание, алкилирование и окислительное обессеривание. Данные методы позволяют снизить энергозатратность и повысить селективность, но промышленное внедрение в основном ограничивается техническими и экономическими сложностями. В связи с этим в современных нефтеперерабатывающих процессах гидрообессеривание остается основным методом удаления серы, тогда как альтернативные подходы рассматриваются в качестве дополнительных технологий для достижения ультранизкого содержания серы в топливах (рис. 3) [27].



Рисунок 3. Основные методы обессеривания [32]

2.1.1. Экстракционное обессеривание

Экстракционное обессеривание проводится в мягких условиях без участия катализатора и водорода. В его основе лежит избирательное извлечение соединений серы из топлива без изменения структуры и свойств извлекаемых соединений, а также не разрушаются основные компоненты топлива [28], а серосодержащие соединения можно извлечь и использовать в качестве отдельного продукта. Процесс экстракционного обессеривания основан на распределении экстрагируемых компонентов между фазами топлива и экстрагента [29]. Для проведения экстракции применяются традиционные трубчатые и миниатюрные реакторы трубчатой формы, называемые мини-каналы. Эффективность экстракции в двух реакторах сравнима, но узость мини-каналов способствует увеличению площади контакта фаз и сокращению пути диффузии молекул, за счет чего время контакта фаз значительно уменьшается. Поэтому реакторы с мини-каналами более перспективны при масштабировании процесса

экстракционного обессеривания [30]. Основная схема и механизм процесса экстракционного обессеривания представлены на рис. 4.

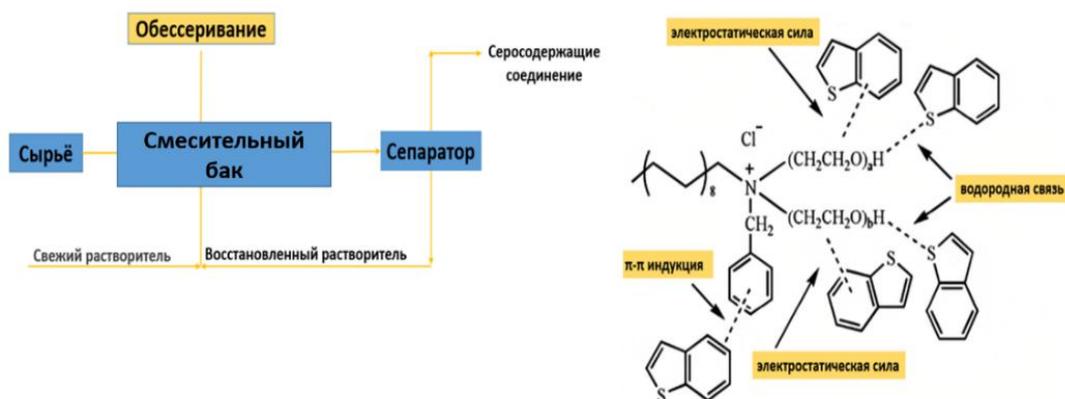


Рисунок 4. Схема реактора экстракционного обессеривания (а), механизм процесса при использовании полиэфира (б) [36]

Выбор экстрагента значительно влияет на результативность процесса. В последнее время выделяют два основных класса экстрагентов: ионные жидкости (ИЖ) и глубокоэвтектические растворители (ГЭР) [31]. На рис. 5 представлена статистика использования основных классов экстрагентов по годам. Наиболее распространенными являются ионные жидкости, интерес к глубокоэвтектическим растворителям только начинает расти [30].

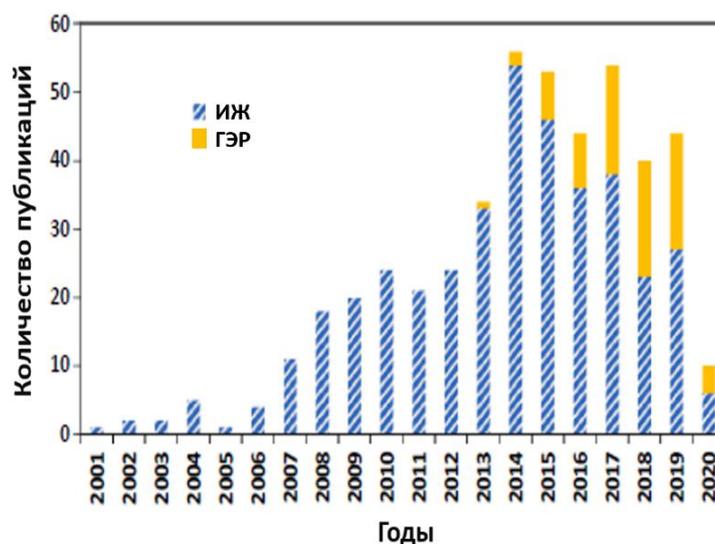


Рисунок 5. Количество исследований обессеривания с использованием ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей по годам. [37]

Основной механизм взаимодействия как для ИЖ, так и для ГЭР это кислотно-основное взаимодействие и образование водородных связей. Атом серы в тиофенах и дибензотиофенах выступает в роли слабого основания или акцептора водородной связи. Катионы ИЖ и донорные компоненты ГЭР могут выступать в роли доноров водородной связи, а анионы ИЖ и акцепторные компоненты ГЭР в роли кислот Льюиса. Это взаимодействие ослабляет

ароматичность серосодержащего соединения и облегчает его переход из неполярной углеводородной фазы в полярную фазу экстрагента.

Ионные жидкости длительное время сохраняли внимание исследователей в качестве эффективных экстрагентов благодаря своим уникальным свойствам – экологичность, негорючесть и высокая термическая стабильность, а также большое разнообразие комбинации различных анионов с катионами. На рис. 6 представлены основные классы используемых катионов и анионов. Однако сложность синтеза и высокая цена ионных жидкостей обуславливает интерес исследователей к новой группе экстрагентов – глубокоэвтектических растворителей.

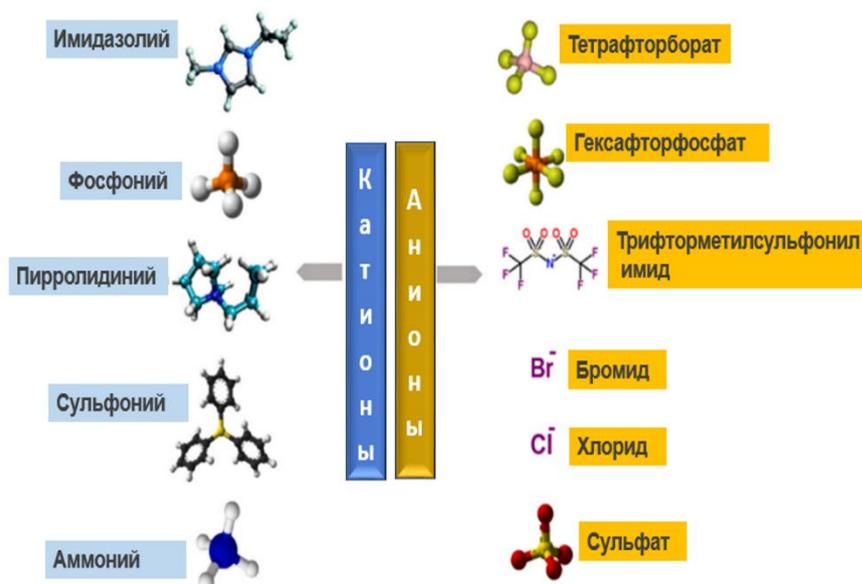


Рисунок 6. Основные распространённые компоненты ионных жидкостей [38]

Глубокоэвтектические растворители обладают низкой летучестью, термической стабильностью, низкой воспламеняемостью и доступной ценой, экологические и биоразлагаемые свойства делают их на данный момент перспективными экстрагентами для использования в процессе обессеривания [32]. Глубокоэвтектические растворители – это смеси двух или более соединений, в котором эвтектическая смесь образуется за счет имеющихся донорно-акцепторных водородных связей [33]. Основные исследуемые типы глубокоэвтектических растворителей представлены в табл. 4.

Таблица 4. Классификация глубокоэвтектических растворителей [41]

Тип	Формула	
Первый тип	$Cat^+ X^- zMCl_x$	(M= Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In)
Второй тип	$Cat^+ X^- zMCl_x \cdot yH_2O$	(M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe)
Третий тип	$Cat^+ X^- zMRZ$	(Z= CONH ₂ , COOH, OH)
Четвертый тип	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	(M= Al, Zn и Z= CONH ₂ , OH)

Основные параметры, которые влияют на экстракционное обессеривание:

Температура. Некоторые исследования показывают, что при повышении температуры снижается вязкость растворителя, а это приводит к равномерному распределению растворителя в дизельном топливе и повышению эффективности сероочистки. Другие же исследования показывают, что температура мало влияет или ухудшает процесс экстракционного обессеривания. С точки зрения энергопотребления комнатная температура принята как наилучшая для проведения экстракции [34].

Массовое соотношение экстрагент/топливо. Важным фактором, влияющим на селективность и экономичность процесса при масштабировании экстракционного обессеривания является массовое отношение экстрагента к топливу. Увеличение количества экстрагента приводит к увеличению коэффициента разделения фаз, следовательно, к высокой степени обессеривания, с точки зрения экономичности интерес представляет многоступенчатая экстракция взамен простого увеличения количества экстрагента [35].

Время экстракции. Как температура, так и время проведения процесса экстракции сильно зависят от вязкости используемого экстрагента. Исследования показывают, что низкая вязкость экстрагента обеспечивает эффективный массообмен между фазами и уменьшает время обессеривания [36].

Начальное содержание серы. Перспектива использования экстракционного обессеривания в промышленных масштабах вынуждает исследовать зависимость от начального содержания серы, так как в исходном сырье возможно различное исходное содержание серы. Основные исследования экстракционного обессеривания проводят в диапазоне от 500 до 2500 ppm серы, что далеко от реального исходного содержания серы в топливе. Следовательно, данный аспект остается открытым для дальнейших исследований [37].

Взаимная растворимость. Перекрестное попадание экстрагента в топливо нежелательно, поэтому смешиваемость экстрагента с сырьем является критическим фактором при его выборе. Экстрагент может необратимо растворяться в топливе, приводя к загрязнению сырья, потере экстрагента, увеличению стоимости процесса и потере топлива, поэтому фактор взаимной растворимости следует учитывать при подборе экстрагента [38].

Регенерация. Многократное цикличное использование экстрагента приводит к насыщению его серосодержащими соединениями и снижению эффективности обессеривания до минимальных значений. Регенерация является важным условием при проведении процесса экстракционного обессеривания не только для сохранения экстракционных свойств, но и для сохранения экологичности и экономичности процесса. [39].

Таблица 5. Применение ионных жидкостей и глубокоэвтектических растворителей для обессеривания реального сырья (массовое соотношение ИЖ:сырьё 1:1) [36], [39]

ИЖ	Сырьё	Исх.(S),ppm	t,мин	T, °C	Степень очистки	Ссылка
[BMM][N(CN) ₂]	бензин	300	20	25	21,5	[40]
[OMIM][BF ₄]	дизель	1572	20	25	24,7	[41]
[OPY][BF ₄]	дизель	1572	20	25	25,7	
[BMM][BF ₄]	дизель	1572	20	25	12,6	
[HMMP][NTf ₂]	дизель	10000	45	25	24	[42]
[EMIM][NTf ₂]	дизель	10000	45	25	11	[42]
[EM][OAc]	дизель	10000	45	25	13,5	
[EM][Et ₂ PO ₄]	дизель	10000	45	25	12	
ГЭР	Сырьё	Исх.(S),ppm			Степень очистки	Ссылка
AlCl ₃ :CH ₄ (1:3)	сырая нефть	682,05			92,5	[43]
ChCl:p-ToOH(1:1)	бензин	1600			97,25	[44]
[N ₄₄₄₄]Cl:p-ToOH(1:2)	бензин	1600			95,9	
[P ₄₄₄₄]Br:FeCl ₃ (2:1)	дизель	286,45			33	[35]
[P ₄₄₄₄]Br:FeCl ₃ (1.5:1)	дизель	286,45			22,8	
[P ₄₄₄₄]Br:FeCl ₃ (2:1)	дизель	255,15			30,8	
[P ₄₄₄₄]Br:FeCl ₃ (1.5:1)	дизель	255,15			23,4	
[N ₄₄₄₄]Br:PEG-600	дизель	277			46,75	[45]
[N ₄₄₄₄]Br:PEG-600	дизель	248,07			35,5	
[N ₄₄₄₄]Br:PEG	дизель	277			40	

Масштабирование процесса. Промышленное внедрение экстракционной технологии удаления сернистых соединений из топлив требует тщательного анализа экспериментальных результатов, полученных на реальных нефтепродуктах. В табл. 5 представлен обобщенный анализ рабочих параметров и эффективности процесса для различных видов сырья с ионными жидкостями и глубокоэвтектическими растворителями [34].

Исходя из исследованных данных по экстракционному обессериванию можно представить оптимальные условия проведения процесса на реальном сырье (табл. 6).

Таблица 6. Оптимальные диапазоны ключевых параметров экстракционной сероочистки

Параметр	Влияние на процесс
Температурный режим (25-80°C)	Повышение температуры ускоряет кинетику процесса, но может вызывать термическую деградацию экстрагента
Соотношение фаз экстрагент : топливо (1:3 - 1:10)	Увеличение доли экстрагента повышает эффективность, но экономически нецелесообразно
Продолжительность контакта (10-60 минут)	Зависит от физико-химических свойств перерабатываемого сырья
Количество экстракций (1-5)	Многоступенчатая экстракция существенно повышает степень очистки

Основные выводы по экстракционному обессериванию:

- Наибольшую эффективность демонстрируют системы на основе ионных жидкостей
- Основными технологическими барьерами остаются вопросы селективности и регенерации экстрагентов
- Интерес представляет создание комбинированных технологий глубокой очистки, включающих стадии окислительного обессеривания и биообессеривания.

2.1.2. Адсорбционное обессеривание

При комнатной температуре и атмосферном давлении адсорбционное обессеривание предоставляет возможность селективно удалять серосодержащие соединения из топлив. С помощью этого метода возможно достигнуть низких значений остаточного содержания серы в топливе менее 15 ppm, к тому же данный метод является экологически безопасным, недорогим и легкодоступным [46]. На рис. 7 представлена статистика опубликованных статей по теме адсорбционного обессеривания, которая наглядно демонстрирует резкий рост количества публикаций по данной теме за последние 10 лет, что свидетельствует о высокой актуальности работ в этом направлении.

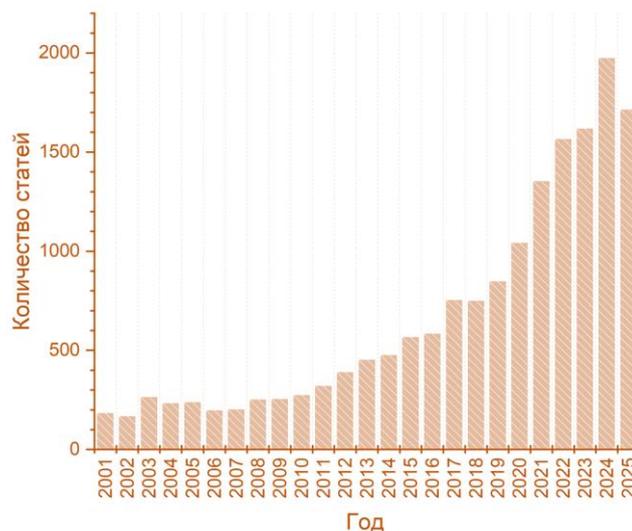


Рисунок 7. Количество опубликованных работ по адсорбционному обессериванию по годам. На основе базы данных Sciencedirect.com(ключевые слова: Adsorptive desulfurization, ADS) период 2001-2025 [47]

Исходя из природы взаимодействия адсорбента с веществом разделяют физическую и химическую адсорбцию. В процессе физической адсорбции серосодержащие соединения взаимодействуют с адсорбентом за счет сил Ван-дер-Ваальса, которые возникают на поверхности адсорбента и адсорбата. Химическая адсорбция основана на механизме который может привести к образованию S-Me прямой связи (σ -связь), комплексообразованию (π связи) или кислотно-основным взаимодействиям [48]. На рис. 8 показаны основные механизмы адсорбции.



Рисунок 8. Механизмы адсорбционного процесса. а) π - комплексообразование, б) σ - ковалентная связь [48]

В адсорбционном обессеривании используется несколько классов адсорбентов, основные типы адсорбентов представлены на рис. 9, среди которых следует выделить металло-органические каркасы (МОК), цеолиты, мезопористые кремнеземы, активированный уголь (АУ).



Рисунок 9. Основные классы адсорбентов в адсорбционном обессеривании

Важным свойством адсорбента является его удельная поверхность. Для основных классов адсорбентов, исследованных в процессе адсорбционного обессеривания, значения удельной поверхности представлены в табл. 7.

Таблица 7. Значения удельной поверхности адсорбентов, используемых в процессе адсорбционного обессеривания

Название адсорбентов	Площадь поверхности по ВЕТ (м ² /г)
Природные цеолиты	35-600
Синтетические цеолиты	750-1030
Цеолиты ZSM-5	230-500
β-цеолиты	420 до 1050
Металлоорганические каркасы	1500-10000
Активированный уголь	500-3000

Цеолиты.

Природные цеолиты. В различных геологических пластах встречаются разные природные цеолиты, их насчитывается более 100 форм, из них самыми распространёнными считаются морденит, филлипсит, клиноптилолит, хабазит, лаumontит, стильбит. Клиноптилолит активно используют в исследованиях адсорбционного обессеривания, в том числе разные модифицированные структуры с Cu, Ni и т.д., которые увеличивают площадь поверхности и объем пор в исходном клиноптилолите, а взаимодействие между ионами серы и металлов с π-комплексобразованием увеличивает степень обессеривания [49].

Синтетические цеолиты. Синтетические алюмосиликаты, в частности цеолиты типа FAU (фожазитовые цеолиты), находят широкое применение в процессах адсорбционного

обессеривания. К числу ключевых факторов, способствующих эффективной адсорбции серосодержащих соединений, относятся высокая кислотность поверхности, значительная удельная поверхность и оптимальная пористая структура [50].

Среди синтетических цеолитов с каркасной структурой FAU наибольшее распространение получили цеолиты X и Y. Их различие заключается в соотношении кремния к алюминию (Si/Al): для цеолита X этот показатель варьируется в пределах 1–1,5, тогда как для цеолита Y он превышает 1,5. Способность к селективному взаимодействию с полярными молекулами делает данные материалы перспективными адсорбентами для процессов обессеривания углеводородных топлив. [51]. На рис. 10 представлено, как протекает процесс адсорбционного обессеривания с использованием цеолита.

Цеолит ZSM-5 и его модифицированные металлами структуры использовались в адсорбции серосодержащих соединений и дали хорошие результаты, но сложности регенерации ограничивают дальнейшее применение таких адсорбентов [52].

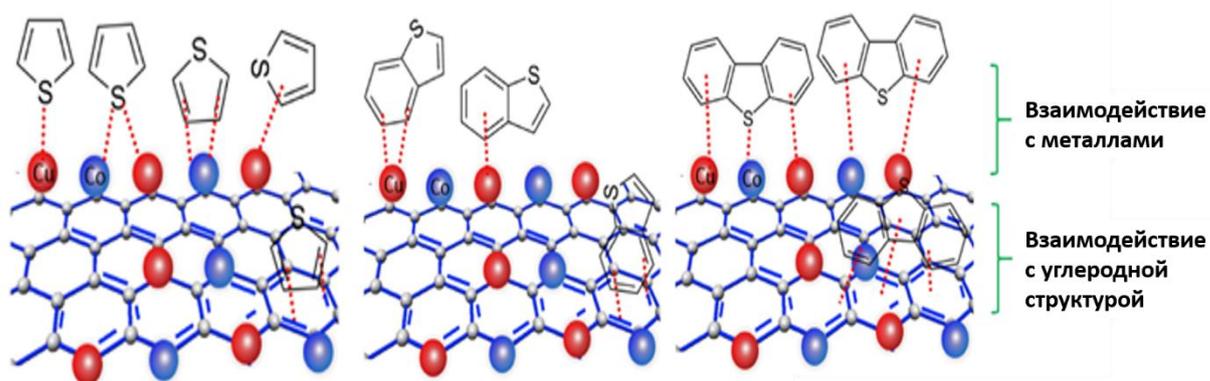


Рисунок 10. Иллюстрация адсорбционного обессеривания с использованием биметаллических мезопористых цеолитов [52]

β-цеолиты представляют собой кремнезём-обогащённые каркасные структуры, характеризующиеся трёхмерной системой макропор, образованной 12-членными кольцевыми каналами, при этом их синтез осуществляется при мольном соотношении Si/Al = 5. Повышенное соотношение Si/Al в данных цеолитах обеспечивает формирование легко регулируемых активных центров и высокую термическую стабильность, что делает их перспективными для процессов адсорбции и регенерации в рамках сероочистки. Кроме того, интенсивное срастание кристаллитов может способствовать образованию структурных дефектов, которые модифицируют кислотные свойства цеолита (*β*-кислотность). Эти уникальные кислотные характеристики также вносят значительный вклад в процессы обессеривания. Важно отметить, что основным недостатком для данной группы адсорбентов – это ограничение диффузии, что значительно влияет на эффективность процесса адсорбции [53].

Металлоорганические каркасы. В 1990-х годах впервые синтезированы металлоорганические каркасы, соединённые координационными связями между неорганическими металлическими центрами и органическими лигандами. Путем замены металла и лиганда можно получить самые разные размеры каркаса и геометрию пор. Микропористая структура, большая удельная поверхность, упорядоченная кристаллическая структура обеспечивают эффективные адсорбционные свойства. В процессе обессеривания исследовали адсорбционные свойства разных металлоорганических каркасов, состоящих из Cu, Zn, Co, Ni, Zr и Cr металлических центров с различными органическими лигандами. Однако одиночные кристаллы металлоорганических каркасов не обладают высокой стабильностью, что приводит к затруднениям в исследовании процесса адсорбции серосодержащих соединений [54].

Активированный уголь широко используется в качестве адсорбента благодаря своей низкой стоимости, большой площади поверхности, высокой пористости и возможности регулирования размеров пор, однако использование адсорбентов на основе углерода для обессеривания в промышленных масштабах крайне ограничено из-за низкой селективности процесса [55]. Композитный материал на основе хромсодержащего металлоорганического каркаса с включением модифицированного активированного угля показал повышенную эффективность при удалении серосодержащих соединений адсорбционным методом (рис. 11).

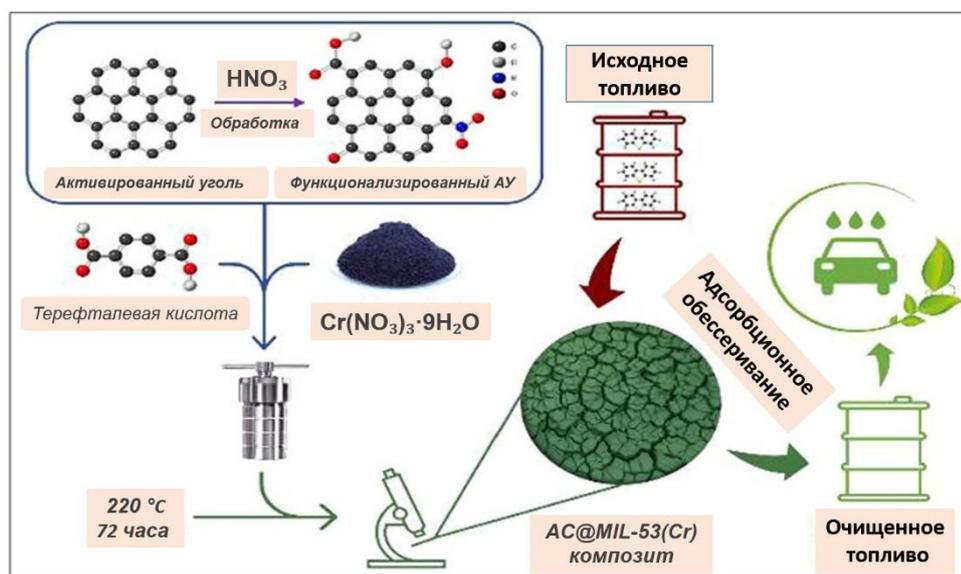


Рисунок 11. Схема синтеза композитного адсорбента AC@MIL-53(Cr), и использование в адсорбционном обессеривании [555]

Мезопористые материалы. Семейства силикатов и алюмосиликатов такие как MCM-41, SBA-15, KIT-6 обладают хорошими адсорбционными свойствами и применяются в процессе обессеривания топлива. Как и упомянутые выше материалы, они обладают высокой удельной площадью поверхности, чем и вызывают интерес в адсорбционных процессах. Также для данных

материалов есть возможность регулирования размера пор, что может существенно повлиять на селективность процесса [56].

По данным табл. 8 можно сделать вывод, что наибольший потенциал для промышленного применения демонстрируют цеолиты, благодаря сочетанию высокой адсорбционной емкости, стабильности и возможности регенерации. Для мезопористых материалов и МОК необходимы дополнительные исследования для улучшения их механических и термических свойств.

Таблица 8. Преимущества и недостатки представленных групп адсорбентов

№	Преимущества	Ограничения	Ссылки
Цеолиты	Микропористая структура с кислотными центрами, способствующая адсорбции сернистых соединений	Не селективны к алкилзамещенным производным дибензотиофена	[54] [55] [56][57] [58]
Мезопористые материалы	Высокая удельная поверхность и регулируемый размер пор	Снижение адсорбционной емкости при модификации металлами, низкая гидротермическая стабильность, плохая регенерационная способность	[63]
МОК	Высокая пористость и настраиваемая структура	Низкая механическая и термическая стабильность, неоднородность пор, снижающая селективность	[59]
АУ	Доступность и низкая стоимость, высокая площадь поверхности и объем пор	Аналогичны МОК	[60]

Основными параметрами, которые влияют на эффективность адсорбционного обессеривания, являются время контакта, количество адсорбента, исходное содержание серы в сырье, температура и возможность регенерации.

Время контакта представляет собой критически важный параметр, определяющий эффективность адсорбционного процесса для любого типа адсорбента. Экспериментальные исследования демонстрируют наличие прямой корреляции между продолжительностью контакта и адсорбционной емкостью материала. Данная зависимость сохраняется до момента достижения системой состояния адсорбционного равновесия.

Механизм процесса можно описать следующим образом:

1. Постепенное заполнение активных центров адсорбента молекулами адсорбата
2. Достижение точки насыщения, соответствующей максимальной адсорбционной емкости

С практической точки зрения, для промышленного применения особую ценность представляют адсорбенты, способные демонстрировать высокую адсорбционную емкость и обеспечивать эффективную сорбцию при минимальном времени контакта [55].

Исходная концентрация серы в сырье. Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии обратной зависимости между начальной концентрацией сернистых соединений и эффективностью адсорбционного процесса. При превышении критического значения концентрации происходит насыщение активных центров адсорбента, что приводит к достижению предельной адсорбционной емкости материала. Данный феномен объясняется ограниченным количеством доступных сорбционных участков на поверхности адсорбента [59].

Дозировка адсорбента. Кинетические исследования демонстрируют прямую корреляцию между массой вводимого адсорбента и степенью удаления сернистых соединений. Увеличение дозировки сорбента обеспечивает рост количества активных центров, увеличение доступной поверхности сорбции и повышение эффективности очистки. Для данного параметра требуется оптимизация с учетом экономической целесообразности процесса.

Температурный режим процесса обусловлен кинетическими аспектами: повышение температуры ускоряет диффузию молекул через пористую структуру. Вместе с тем следует отметить, что физическая адсорбция характеризуется слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями и эффективность адсорбции снижается с ростом температуры в то время как химическая адсорбция предполагает образование прочных химических связей, демонстрирует экстремальную зависимость от температуры с четко выраженным максимумом [60].

Регенерация отработанных адсорбентов имеет критическое значение для промышленного внедрения технологии. Для регенерации применяются два основных метода – термическая и химическая регенерация. Термическая регенерация, проводится в потоке воздуха или инертного газа, температурный диапазон превышает точку кипения адсорбированных соединений. Недостатком термической регенерации является деструкция структуры адсорбента, образование токсичных газообразных продуктов (H_2S , SO_x) и снижению сорбционной емкости при многократных циклах. Химическая регенерация осуществляется с использованием полярных органических растворителей и ключевыми преимуществами можно назвать отсутствие вредных выбросов и сохранение структурной целостности материала. Эффективность химической регенерации исходит из природы сорбционных взаимодействий, полярности растворителя и устойчивости активных центров к вымыванию. Особое внимание при разработке промышленных установок уделяется следующим вопросам:

- сохранение морфологических и текстурных характеристик адсорбента;
- минимизация потерь активного компонента;
- обеспечение компактности системы регенерации;
- снижение эксплуатационных затрат.

Анализ представленных параметров позволяет оптимизировать процесс адсорбционной десульфуризации с учетом как технологических, так и экономических аспектов [64].

Для успешного внедрения адсорбционной десульфуризации в промышленных масштабах необходимо учитывать данные, полученные при работе с реальным сырьем (например, дизельным топливом, бензином или тяжелыми нефтяными фракциями). Ключевыми аспектами масштабирования являются тип сырья и его влияние на адсорбцию, условия проведения процесса (представлено в табл. 9) и пределы эффективности для разных адсорбентов.

Таблица 9. Условия проведения процесса адсорбционного обессеривания на реальном сырье [68]

Параметр	Рекомендуемый диапазон
Температура	Для физисорбции – ближе к комнатной, для хемосорбции – до 120°C
Давление	Повышение давления улучшает кинетику, но увеличивает затраты (1 – 10 атм)
Время контакта	Зависит от типа адсорбента и сырья (5 – 60 мин)
Соотношение адсорбент/сырье	Для цеолитов – меньшие дозы, для угля – большие (1:10 – 1:100 (мас.))

В табл. 10 представлены адсорбенты, которые проявили высокую эффективность в процессе обессеривания реальных топлив. Полученные результаты показывают возможность достижения высокой степени удаления серы из реальных фракций методом адсорбционного обессеривания.

Таблица 10. Эффективность адсорбентов в процессе обессеривания реальных фракций

Сырье	Адсорбент	Система адсорбции	ω (%)	Ссылка
Дизель, 450ppm	Ni-MCM-11	Непрерывная система	80	[57]
jP-5, 1172ppm	NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Неподвижный слой	99	[58]
Керосин, 542ppm	Sn-Активированный уголь	Периодическая система	80,6	[59]

По перспективам масштабирования процесса адсорбционного обессеривания, можно сделать данные выводы:

- лучшими кандидатами для дальнейшего практического применения на данный момент можно назвать модифицированные цеолиты и мезопористые материалы;
- ключевыми проблемами являются деградация адсорбентов после многократных циклов регенерации и высокие энергозатраты на регенерацию;
- перспективной является разработка гибридных адсорбционных материалов (например, на основе цеолитов и металл-органических каркасов), а также оптимизация многостадийных процессов, сочетающих стадии адсорбции и каталитического окисления.

2.1.3. Биообессеривание

Бактерии, способные разрушать серосодержащие соединения, широко распространены в природе (почва, вода) и являются удачными примерами для изучения биообессеривания. Как метод биообессеривание имеет значительные экологические преимущества по сравнению с традиционной гидроочисткой [60]. Сохраняется интерес к данному методу, что показывает статистика опубликованных статей по данной теме (рис. 12).

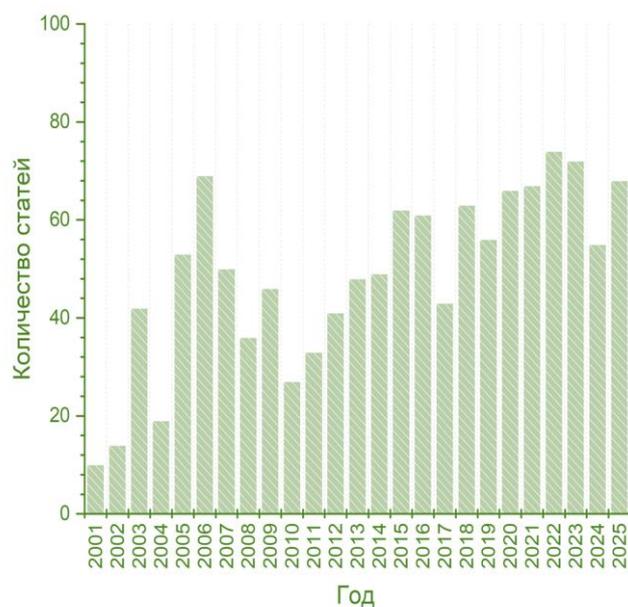


Рисунок 12. Статистика опубликованных статей по теме биообессеривание. На основе базы данных Scencedirect.com (ключевые слова: Bio-desulfurization, BDS) период 2001-2025 [61]

Благодаря мягким условиям биообессеривание позволяет уменьшить капитальные и эксплуатационные расходы (низкие температуры и давление), оно особенно эффективно благодаря селективности для удаления стерически затрудненных соединений, таких как алкилзамещенные дибензотиофены (ДБТ), устойчивые в процессах гидроочистки. Учитывая последнее, можно сказать, что биообессеривание можно использовать после процесса гидроочистки [62].

На основании ключевых характеристик сырья и технологических требований выделяют две принципиальные стратегии биообессеривания, где наличие/отсутствие кислорода служит основным классификационным критерием:

Аэробные системы: главной характеристикой аэробного биообессеривания является то, что оно позволяет сохранять углеводородный состав, имеет энергетическую эффективность и высокую селективность. Компонентами реакции в питательной среде микроэлементов и витаминов являются отобранные микробные штаммы и субстраты, модельная смесь или сырая нефть, с которыми в простых инкубаторах или биореакторах проводят процесс биообессеривания. Химия процесса заключается в расщеплении C-C связи (окислительный путь Кодами) либо расщеплении C-S связи (сероспецифичный 4S-путь) с использованием микроорганизмов. На рис. 13 представлен ферментативный каскад, который включает в себе 2 этапа: окисление → гидролиз → десульфенирование, а также метаболиты (промежуточные или конечные продукты биохимических реакций), образующиеся в процессе метаболизма (обмена веществ) живых организмов процесса [63].

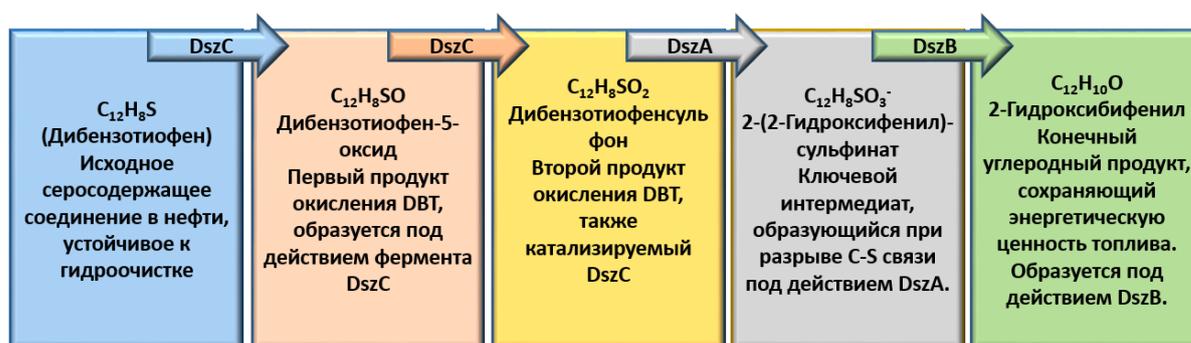


Рисунок 13. Метаболиты 4S-пути и в каждом этапе используемые ферменты (DzsA, Dszb, DszC-сокращение название ферментов) [60]

Значимые штаммы, которые использовали в процессе аэробного биообессеривания это *Rhodococcus* spp. (эффективны для ДБТ и алкилированных производных) и *Sphingomonas subarctica* T7b (десульфуризация легкого газойля). Работа при стандартной температуре (20-40°C) и давлении, отсутствие токсичных химических реагентов и сохранение энергетического потенциала топлива являются значимыми преимуществами данного процесса, но такие ограничения как низкая активность нативных ферментов и чувствительность к типу сырья, не позволяют расширить процесс до производственных мощностей [64].

Анаэробные системы: фундаментальное отличие от аэробного метода заключается в том, что в основе данного метода реализуется принципиально иной механизм преобразования сероорганических соединений – это восстановительное расщепление C-S связей (в отличие от окислительного 4S-пути) и образование бифенила как стабильного конечного продукта, при котором генерируется H_2S (рис. 14); этот механизм можно интегрировать в существующие газоочистительные системы. Ключевыми микроорганизмами-деструкторами являются

Desulfomicrobium, *Desulfovibrio* (сульфатредуцирующие бактерии) и *Archaeoglobus fulgidus*. Технологическими преимуществами данного процесса являются отсутствие затрат на аэрацию и минимизация образования токсичных промежуточных продуктов [65].

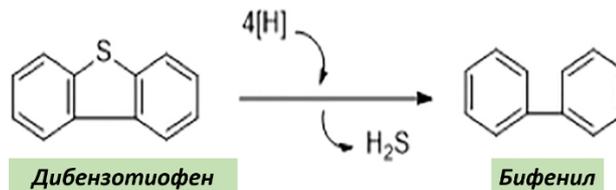


Рисунок 14. Процесс анаэробного биообессеривания

Технологическими барьерами являются:

- кинетические ограничения, связанные с скоростью превращения ДБТ, которые в 5-7 раз ниже аэробных аналогов;
- микробиологические проблемы, связанные с конкуренцией с гомоацетогенами и чувствительность к полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ), которые распространены в тяжелых нефтях, что приводит к снижению скорости десульфуризации, накоплению промежуточных продуктов и гибели микробных штаммов;
- инженерные сложности с оптимизацией массопереноса в трехфазных системах и поддержание редокс-потенциала (от -200 до -300 мВ).

Разрабатываются новые стратегии преодоления ограничений, используя генетические модификации адаптированного генетического кода, каскадные реакторы (рис. 15) с разделением функций и использованием наноразмерных медиаторов переноса электронов, материальные инновации с графеновыми носителями для иммобилизации клеток и экстрагентами для выделения продуктов *in situ*.



Рисунок 15. Схема каскадной обработки на примере тяжелой нефти

В табл. 11 представлены основные преимущества и недостатки аэробных и анаэробных методов биообессеривания с учетом коммерческих перспектив.

Таблица 11. Сравнительный анализ методов биообессеривания [66]

Метод	Преимущества	Ограничения	Коммерческая перспектива
Аэробный	Высокие скорости превращения, широкий спектр штаммов	массоперенос кислорода	наиболее перспективны для масштабирования
Анаэробный	Не требуют кислорода, работают с трудноразлагаемыми соединениями	медленная кинетика, проблемы с побочными продуктами	в настоящее время нежизнеспособны в реальном сырье

Процесс биообессеривания зависит от множества факторов, которые можно разделить на биологические, физико-химические и технологические.

Биологические параметры. При проведении аэробного или анаэробного процесса штаммы микроорганизмов и бактерии зависимы, в первом случае от 4S-пути, и имеют чувствительность к токсичным соединениям, во втором случае зависимы от медленной кинетики процесса. К биологическим параметрам можно отнести активность ферментов, которая значительно зависит от pH среды (оптимальная активность при pH 6,5–8,0) и температуры (обычно <50°C), а также концентрации клеток, что влияет на массоперенос (оптимально 5-20 г/л) [67], [68].

Физико-химические параметры. Для проведения процесса биообессеривания выбор температуры зависит от типа штамма и стабильности фермента. Критическими температурами считаются ниже 20°C, так как резко замедляется метаболизм, выше 65°C, при которой наблюдается массовая гибель клеток и 50-55°C, в этом диапазоне начинается процесс денатурации ключевых ферментов. Исходя из этого выбирают в основном диапазон 35-45°C, как оптимальный между скоростью процесса и экономической эффективностью. При выборе pH среды важными являются биологические факторы (тип штаммов и стабильность ферментов), и характеристики сырья (тип сернистого субстрата); оптимальным диапазоном pH для процессов биообессеривания считается 6,8–7,5.

Концентрация серы в сырье еще один параметр, который влияет на процесс биообессеривания, так как высокие концентрации серы могут привести к ингибированию клеток штаммов, оптимальный диапазон содержания серы в сырье составляет 100–500 ppm. Не только выбранные параметры, но и тип сырья может повлиять на активность и стабильность процесса биообессеривания: к примеру полиароматические углеводороды снижают активность ферментов

а такие тяжелые металлы как Ni и V ингибируют ферменты. В табл. 12 представлены основные оптимальные физико-химические параметры, влияющие на процесс биообессеривания [67].

Таблица 12. Оптимальные физико-химические условия процесса биообессеривания [62]

Процесс	t, °C	pH	C _{исх} (S), ppm	Время отработки, ч
Аэробный Стандартные штаммы	25-40	7,0–7,5	100-300	24-72 (зависит от штамма)
Анаэробный (SRB-бактерии)	30-45	6,5–7,2	50-200	48-96 (медленная кинетика)

Технологические параметры. К технологическим параметрам можно отнести соотношение вода/нефть, так как для поддержания жизнедеятельности клеток и для исключения седиментации биомассы нужно определённое количество воды (10-30%). Важным технологическим параметром можно назвать тип биореактора, который используется в процессе биообессеривания. В табл. 13 представлены основные виды реакторов, их преимущества и недостатки [69].

Таблица 13. Типы реакторов, используемые в биообессеривании

Тип реактора	Преимущества	Недостатки
Периодический	Простота	Низкая производительность
Непрерывный	Стабильность	Высокие затраты
Иммобилизованный	Повторное использование клеток	Сложность масштабирования

Масштабирование процесса биообессеривания. Несмотря на то, что по сравнению с альтернативными методами обессеривания, по биообессериванию опубликовано меньше работ, но тем не менее этот метод биообессеривания доведен до практической реализации, примеры представлены ниже [67].

Пилотная установка (Petrobras) в Бразилии успешно применяется, с установленной мощностью 10 баррелей/сутки. В установке применяют технологию аэробного биообессеривания и иммобилизованные клетки (*Rhodococcus*), время обработки составляет 48 ч. Соотношение вода/топливо составляет 1:4, используется каскад из 3 реакторов с постепенным снижением соотношения вода/топливо и системой рециркуляции биомассы. Исходное содержание серы 500 ppm в ходе процесса снижается до 50 ppm [70].

Демонстрационная установка (ENI) в Италии, имеет мощность 5 м³/час, в мембранном биореакторе (вода/топливо=1:10) применяется технология анаэробного биообессеривания

(бактериальные штаммы *Desulfovibrio*). Метод применяется для доочистки гидроочищенного дизеля, а конверсия 4,6- диметилдобензотифена составляет 70% [71].

Экспериментальная установка (ExxonMobil) в США с масштабом 0,5 м³/час, Генно-инженерные штаммы (*Rhodococcus erythropolis* IGTS8) с усиленными Dsz-ферментами обеспечивают ультразвуковое биообессеривание, время обработки составляет 12 часов, содержание серы снижается с 450 ppm до 15 ppm [72].

Каскадная система (Saudi Aramco) в Саудовской Аравии, мощность реактора составляет 50 м³/сутки, двухступенчатый гибридный процесс, первый этап аэробное биообессеривание со штаммами (*Rhodococcus erythropolis*, усиленные ферментами dszABC) окисляют тиофен и дибензотифен, далее анаэробная дегградация 4,6- диметилдобензотифена микроорганизмами (*Desulfovibrio vulgaris*+*Archaeoglobus fulgidus*), в ходе процесса снижение общей серы с 300 ppm до 8 ppm [73].

Несмотря на экологические преимущества, биообессеривание имеет существенные ограничения, препятствующие его широкому промышленному внедрению, так как процесс имеет ряд недостатков – низкая скорость, чувствительность к условиям, проблемы массопереноса, субстратная специфичность и ингибирование продуктами и, самое главное, высокие операционные затраты по сравнению с гидроочисткой делает данный метод неконкурентоспособным как по сравнению с альтернативными методами, так и с основным применяемым методом сероочистки.

2.1.4. Алкилирование

Алкилирование в обессеривании – это процесс, в котором сернистые соединения (например, тиофены, меркаптаны) реагируют с олефинами (алкенами) в присутствии кислотного катализатора, превращаясь в более тяжелые молекулы. Эти продукты затем легко отделяются от топлива дистилляцией или экстракцией.

Метод алкилирования в процессе обессеривания обладает высокой гибкостью и эффективностью, особенно при удалении стерически затрудненных серосодержащих соединений (таких как тиофены, замещенные дибензотиофены и др.), которые плохо поддаются традиционной гидроочистке. Интерес к данной тематике хорошо отображает статистика опубликованных статей за последние годы (рис. 16).

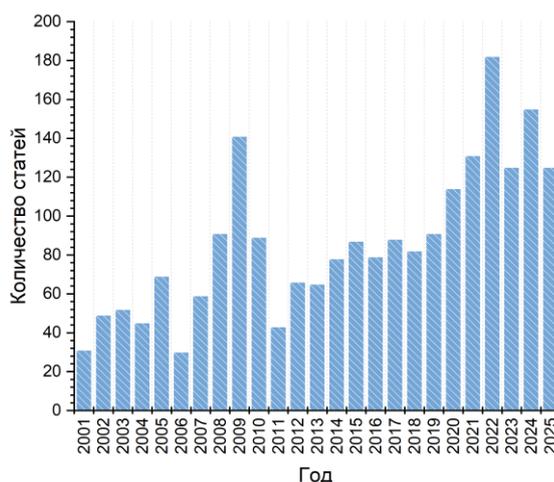


Рисунок 16. Статистика опубликованных статей по теме алкилирование в обессеривании. На основе базы данных Sciencedirect.com (ключевые слова: Alkylation in desulfurization) период 2001-2025 [74]

Химизм процесса сочетает электрофильное алкилирование и физическое разделение, что позволяет достичь глубокой десульфуризации без потерь октанового числа. Технология особенно эффективна для бензиновых фракций с высоким содержанием тиофенов [75]. На примере типичных субстратов представлена химическая реакция которая протекает в процессе алкилирования (уравнение 1 и 2).

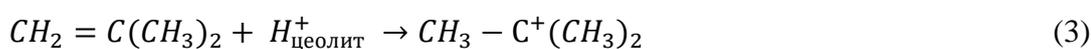


Преимущество метода алкилирования заключается в умеренных условиях проведения процесса – температуре 50-100°C и давлении 1-10 атм. Кроме того, алкилирование не приводит к крекингу и, как следствие потерь фракции, имеет высокую селективность к стерически затрудненным серосодержащим соединениям. По сравнению с другими альтернативными методами дает возможность обессеривать бензиновые, керосиновые, дизельные фракции, содержащие ненасыщенные углеводороды. В процессе обессеривания методом алкилирования используют кислотные катализаторы [76].

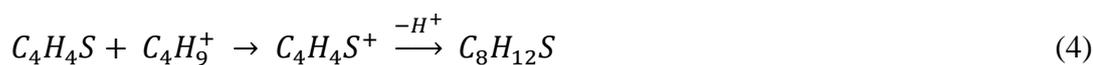
Твердые кислоты – цеолиты.

Цеолиты являются наиболее изученными катализаторами для обессеривания путем алкилирования благодаря их уникальной пористой структуре и кислотным свойствам. Механизм каталитического действия заключается в реакциях с использованием Брэнстедовских кислотных центров ($\equiv Si-O(H)-Al \equiv$ группы), основные реакции представлены в уравнениях (3,4) [77].

I. Активация олефинов:



II. Алкилирование тиофена:

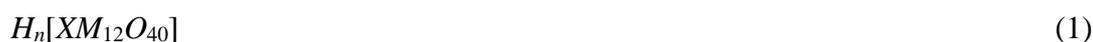


III. Диффузия продуктов.

Поры цеолита могут забиваться стерически затруднёнными субстратами и полициклическими ароматическими углеводородами, что приводит к снижению доступных активных центров. Цеолит H-BEA (6,6×6,7 Å) оптимален для диффузии алкилтиофенов, тогда как в присутствии H-ZSM-5 (5,3×5,6 Å) с меньшим размером пор процесс менее эффективен за счет блокирования пор объёмными субстратами. Другой причиной дезактивации катализатора является забивка пор продуктами полимеризации. Чтобы это предотвратить, оптимизируют условия процесса, снижая температуру (уменьшается полимеризация) и модифицируя цеолит. Дезактивированный катализатор регенерируют путем выжигания побочных продуктов и кокса при 450°C смесью 5% O₂/Ar или промывкой толуолом [78].

Твердые кислоты - Сульфатированные оксиды. В качестве катализаторов также используются сульфатированные оксиды, в частности, сульфатированный оксид циркония (SO₄²⁻/ZrO₂). В процессе алкилирования сульфатные-группы (SO₄²⁻) на поверхности ZrO₂ формируют сильные электрофильные центры и стабилизируются в тетрагональной фазе ZrO₂ (метастабильное состояние), проявляя высокую кислотность. В температурном диапазоне 80–120°C и давлении 1–5 атм обеспечивается удаление тиофена до 95% с высокой селективностью порядка 90% [79].

Гетерополикислоты – класс высокоактивных катализаторов с сильными кислотными центрами. Они широко применяются в алкилировании серосодержащих соединений (тиофенов, бензотиофенов) благодаря своей уникальной структуре (формула 1), которую можно варьировать в широких пределах и таким образом регулировать свойства катализатора



Где X – гетероатом (P, Si, As и др.), M – металл (Mo, W, V).

Процесс алкилирования в присутствии гетерополикислот также проходит согласно уравнениям (3 и 4) [76]. В табл. 14 представлено сравнение характеристик и свойств твердых кислотных катализаторов.

Таблица 14. Характеристики твердых кислотных катализаторов в алкилировании

Параметр	Цеолиты(H-BEA)	Сульфатированный ZrO ₂ (SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂)	Гетерополикислоты (H ₃ PW ₁₂ O ₄₀)
Кислотность(H ₀)	(-8...-12)	<-12 (суперкислота)	<-13 (суперкислота)
Терм. стабильность	До 600-700	До 600°C	До 350°C
Размер пор, Å	6,6	5-30	10-50
Конверсия тиофена	85-98%(80-120°C)	90-98% (100°C)	80-92% (60°C)
Селективность	80-95%	85-95%	75-85%
Регенерация	Прокаливание (450-550°C)	Прокаливание (550°C)	Промывка растворителем
Стабильность к коксообразованию	Низкая-средняя	Средняя	Высокая

2.2. Окислительное обессеривание

Окислительное обессеривание представляет собой безводородный способ очистки, суть которого заключается в окислении серосодержащих соединений до сульфонов с последующим извлечением полярных продуктов окисления. Среди основных преимуществ мягкие условия, низкое образование отходов, высокая степень очистки и относительно невысокие затраты по сравнению с другими методами сероочистки. За последние годы интерес к данной тематике сохраняется и стремительно возрастает, что хорошо видно по статистике базы данных Scopus (рис. 17).

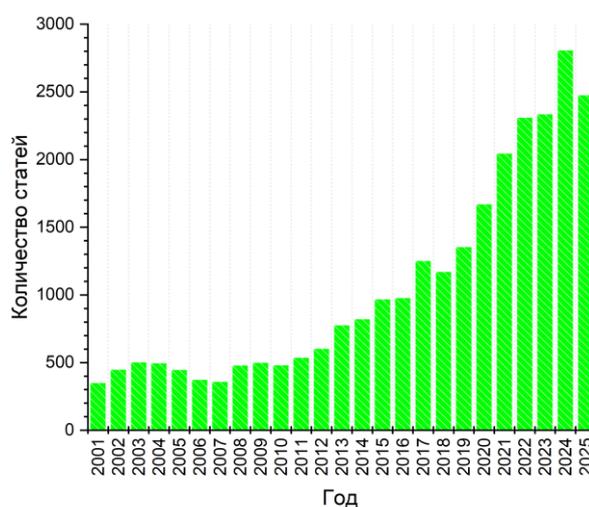


Рисунок 17. Статистика опубликованных статей по тематике окислительного обессеривания. На основе базы данных Scimedirect.com (ключевые слова: oxidative desulfurization, ODS) период 2001-2025 [80]

Данный метод позволяет в мягких условиях удалять тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, а также их стерически затрудненные гомологи, которые сложно удалить в условиях гидроочистки. Нужно отметить, что по мере усложнения структуры серосодержащих соединений (например, за счет увеличения числа ароматических колец или алкильных заместителей) электронная плотность на атоме серы повышается (рис. 18), приводя к усилению нуклеофильных свойств, тем самым повышается эффективность взаимодействия окислителя с субстратом [81].

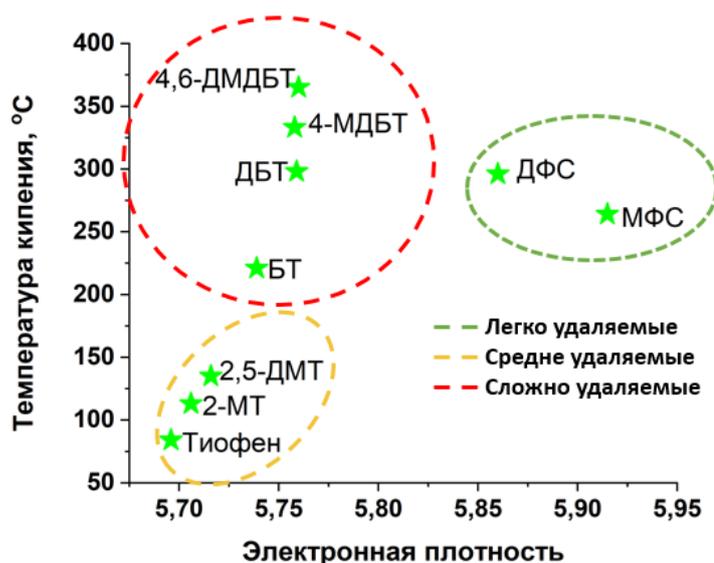


Рисунок 18. Электронная плотность основных серосодержащих соединений: тиофены (2-МТ, 2,5-ДМТ), конденсированные тиофены (БТ, ДБТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ) и сульфиды (ДФС, МФС) [82]

Учитывая относительную инертность серосодержащих субстратов, в основном все реакции окисления проводят в присутствии катализаторов. Катализатор является ключевым компонентом, определяющим эффективность процесса. В ходе процесса окислительного обессеривания на первом этапе проводят каталитическое окисление серосодержащих соединений до полярных продуктов – сульфонов [83]. Второй этап – удаление окисленных соединений с применением разных методов, позволяющих эффективно отделить их от углеводородной фазы (рис. 19).

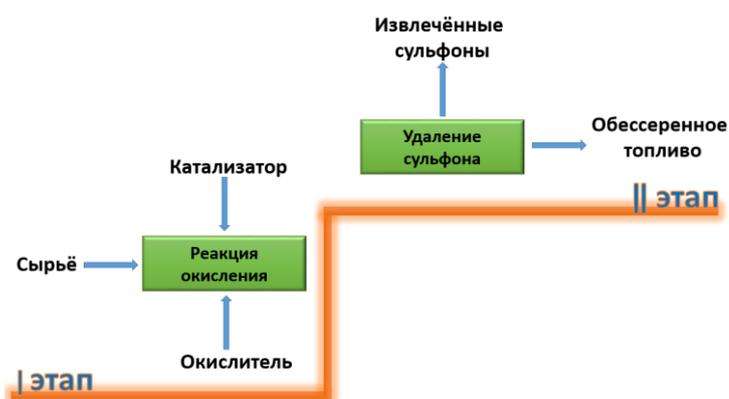


Рисунок 19. Процесс окислительного обессеривания

В итоге данный метод обеспечивает получение топлив с пониженным содержанием серы. На рис. 20 представлены этапы окислительного обессеривания и упрощённая схема реактора.



Рисунок 20. Этапы окисления БТ и ДБТ в окислительном обессеривании

В процессе окислительного обессеривания нужно учитывать комплекс взаимосвязанных факторов, начиная от характеристики исходного сырья и заканчивая условиями проведения технологических операций. К числу наиболее значимых параметров относятся концентрация сернистых соединений, условия окисления (время, температура, соотношение реагентов), а также параметры последующей экстракции. Каждый из этих факторов оказывает существенное влияние на скорость химических превращений, селективность процесса и итоговую степень очистки топлива. Особую сложность представляет необходимость учета специфики как модельных, так и реальных топливных систем. В то время как модельные смеси позволяют детально изучить механизмы реакций, работа с реальными топливами требует учета многообразия сернистых соединений и их взаимодействия с другими компонентами нефтяных фракций. Рис. 21 показывает комплекс основных параметров, которые необходимо учитывать при разработке методологии эксперимента для исследований с использованием как модельных систем, так и реального сырья.



Рисунок 21. Параметры, влияющие на процесс окислительного обессеривания

Рассмотрение этих факторов в их взаимосвязи позволяет не только повысить степень удаления серы, но и оптимизировать энергетические и материальные затраты, что в конечном итоге определяет промышленную применимость технологии. Ключевые параметры, требующие учета при планировании экспериментов по окислению модельного топлива, обессериванию реального топлива и оптимизации условий процесса:

1. *Концентрация серы*: определяя исходное содержание серосодержащих соединений в топливе можно иметь первоначальное представление о выборе окислителя и катализатора, а также продолжительности процесса.

2. *Время окисления* является одним из ключевых параметров процесса. Типичный диапазон времени окисления варьируется в интервале от 2 минут до 6 часов и зависит от типа сырья, условий, типа окислителя и катализатора. Подбор времени должен осуществляться с учетом всех написанных условий для выбора оптимального времени. При быстром окислении возможно неполное окисление, тогда как длительный процесс приводит к увеличению скорости протекания побочных процессов. С точки зрения практического внедрения интерес представляет максимальное сокращение времени окисления при сохранении высокой конверсии.

3. *Температура окисления*: параметр, определяющий скорость реакции и селективность процесса. Повышение температуры ускоряет процесс окисления, но может привести к одновременному ускорению реакций окисления углеводородных компонентов топлива.

4. *Соотношение окислитель/сера* определяет стехиометрический баланс между содержанием общей серы и количеством окислителя. Нужно учитывать, что недостаток окислителя снижает эффективность, а избыток увеличивает затраты и может к нежелательным побочным процессам.

5. *Соотношение катализатор/сера* влияет как на конверсию сернистых соединений в выбранных фиксированных условиях, так и на срок службы катализатора. Оптимизация соотношения позволяет минимизировать затраты катализатора при сохранении высокой степени очистки.

6. *Соотношение экстрагент/топливо*: важный параметр для второго этапа окислительного обессеривания. Количество экстрагента напрямую влияет на эффективность извлечения сульфонов, вместе с тем большой расход экстрагента нежелателен ввиду его высокой стоимости и необходимости регенерации.

7. *Температура экстракции* влияет на растворимость окисленных сернистых соединений в экстрагенте, а также зачастую важна при очистки тяжелого углеводородного сырья. В основном повышение температуры может улучшить эффективность экстракции, но требует контроля за испаряемостью компонентов.

Перенос результатов, полученных на модельных смесях, в область реальных топлив требует учета усложняющих факторов: состава сырья (рис. 22) и наличия примесных компонентов (соединений азота, металлов), которые могут выступать в роли каталитических ядов или конкурентно взаимодействовать с активными центрами.

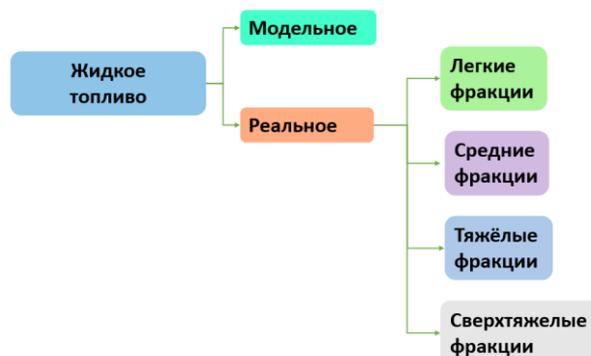


Рисунок 22. Виды топлива которые можно обессеривать с методом окислительного обессеривания [81]

Выбор метода выделения продуктов окисления

Окисленные полярные продукты можно удалять из топлива разными методами – экстракция [84], адсорбция [85], термическое разложение [86] или биообессеривание [87]. Удаление серосодержащих соединений методом экстракции – самый распространённый метод, который основан на том, что более полярные окисленные соединения можно извлечь полярным растворителем. Основные экстрагенты, которые используются в окислительном обессеривании, представлены на рис. 23, среди которых наиболее часто применяются метанол, N-метилпирролидон, ацетонитрил и диметилформамид. Метод адсорбции позволяет извлекать сульфоны за счет их адсорбции на поверхности материалов с высокой полярностью, что подходит для глубокой очистки углеводородных смесей. Применение термического разложения приводит к деструкции сульфонов до SO_2 и углеводорода, это энергозатратный метод, но он дает возможность полностью удалить серу и сохранить углеводородный скелет. Биообессеривание, проведенное после окислительного обессеривания позволяет микроорганизмам метаболизировать сульфоны, что в целом ускоряет процесс по сравнению с биообессериванием исходного сырья, но все равно по сравнению с другими методами процесс проигрывает из-за длительной продолжительности.

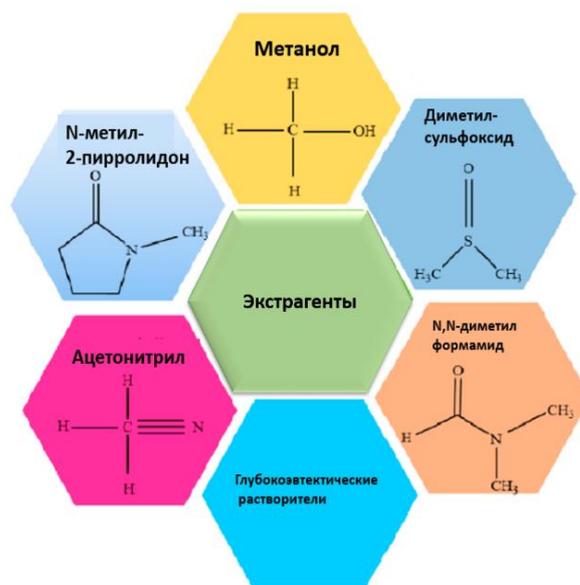


Рисунок 23. Экстрагенты для извлечения продуктов окисления сернистых соединений

2.2.1. Катализаторы обессеривания

В процессе окислительного обессеривания используются гомогенные и гетерогенные катализаторы. Их эффективность оценивается в зависимости от степени удаления серы из модельного или реального сырья. Гомогенные катализаторы обладают такими преимуществами, как высокая селективность, повышенная реакционная способность, низкая стоимость и отсутствие значительного сопротивления массопереносу. Так уксусная кислота в сочетании с пероксидом водорода при комнатной температуре и соотношении O/S=8 позволяет достигнуть 83% степени сероочистки керосина с исходным содержанием серы 1600 ppm [88]. Однако отделение и регенерация гомогенных катализаторов от реакционной среды представляет сложность для масштабирования процесса [89]. Исходя из этого, гетерогенные катализаторы стали более актуальны в работах по окислительному обессериванию [90]. Гетерогенные катализаторы обладают высокой стабильностью, возможностью регенерации и повторного использования. Основные наиболее изученные классы гетерогенных катализаторов представлены на рис. 24.



Рисунок 24. Типы гетерогенных катализаторов для окислительного обессеривания

Оксиды переходных металлов самые распространённые гетерогенные катализаторы, которые обладают высокой каталитической активностью и стабильностью в окислительных процессах. Оксиды TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO , CeO_2 проявляют наиболее высокую активность, а возможность регенерации делает эти оксиды более привлекательными в окислительных процессах. Оксиды титана и цинка проявляют фотокаталитические свойства, позволяющие сгенерировать активный кислород и окислить модельное топливо до сверхнизких значений содержания серы [91]. Оксиды железа проявляют высокую активность при использовании пероксида водорода, так как образуют гидроксильные радикалы ($\cdot\text{OH}$), которые окисляют серосодержащие соединения, позволяя снижать общее количество серы с 9600 ppm до 900 ppm [92]. Оксид церия (IV) позволяет генерировать кислородсодержащие радикалы за счет перехода Ce^{3+} - Ce^{4+} [93]. В присутствии оксидной смеси CeO_2 - Cu_2O с молярным соотношением 1:0,5 при температуре 60°C в течении 30 минут удается достичь степени очистки 84% для модельной смеси (ДБТ в н-додекане) с исходным содержанием серы 8600 ppm [94]. На рис. 25 представлены маршруты протекания реакций окисления в присутствии оксидных катализаторов, включающие образование пероксокомплекса (а) или генерирование радикалов (б).

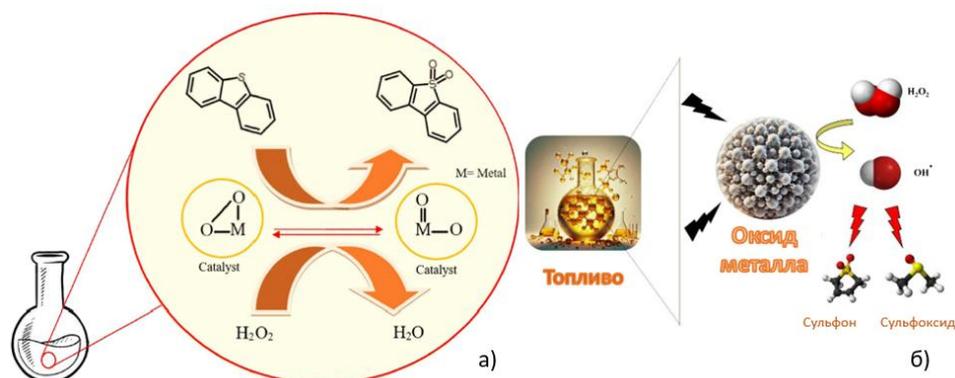


Рисунок 25. Схемы окисления в присутствии катализаторов на основе оксидов переходных металлов - а) маршрут через образование пероксокомплекса, б) – маршрут через генерирование радикалов [27]

Катализаторы на основе оксидов переходных металлов модифицируют путем их иммобилизации на пористых носителях с развитой поверхностью или путем придания дополнительных свойств (например, кислотных). Например, используются такие носители как цеолиты [95], мезопористые силикаты (SBA-15 и т.д.) [96], Al_2O_3 [97], SiO_2 [3] и т.д. Носитель увеличивает дисперсность активной фазы, термическую и химическую стабильность, обеспечивает транспорт реагентов и позволяет регулировать кислотно-основные свойства катализатора.

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря широкому спектру возможных структурных модификаций находят применение в качестве катализаторов для процессов окисления. Сочетание функций экстрагента и катализатора позволило разработать новый метод

экстрактивно-каталитического окислительного обессеривания [98] ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий гидросульфат ($[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$) и N-бутилпиридиний гидросульфат ($[\text{C}_4\text{Py}][\text{HSO}_4]$) являются одновременно катализаторами и экстрагентами, при комнатной температуре обеспечивают обессеривание модельного топлива на 99,6% за 90 минут [99].

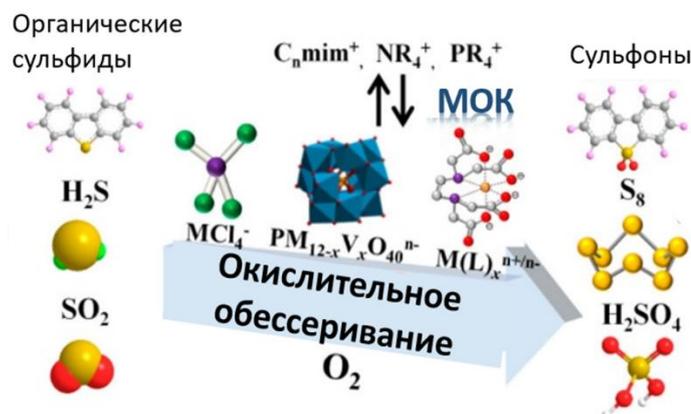


Рисунок 26. Катализаторы ПОМ и МОК используемые в процессе окислительного обессеривания [89]

Иммобилизация ИЖ на твердых носителях открывает новые перспективы для их широкого применения, так как данные материалы ограничены в использовании из-за высокой стоимости и сложного отделения от органической фазы. Иммобилизация ИЖ на твердых носителях, таких как силикагель, полиоксометаллаты и цеолиты, активно изучалась в последние годы. ИЖ $[\text{BMIM}]\text{FeCl}_4$, иммобилизованный на SiO_2 , эффективно окисляет ДБТ действием пероксидом водорода: при 30°C и мольном соотношении $\text{O}/\text{S}=4$ удалось достичь ультранизких значений серы в модельном топливе за 60 минут [100]. В присутствии пероксида водорода ИЖ $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4$, иммобилизованный на SBS-15, проявил высокую каталитическую активность, благодаря большому размеру пор и термической стабильности [101]. Регенерация ИЖ позволяет использовать данные катализаторы многократно, что важно с экономической точки зрения [102].

Полиоксометаллаты (ПОМ), представляют собой класс анионных кластеров, состоящих из атомов металлов и кислорода и обладающих сложной структурной организацией и особенными электронными свойствами. На рис. 26 показаны системы на основе ПОМ и МОК, применяемые в процессе окислительного обессеривания. Структура этих соединений образована единицами MO_x , где $x=4, 5, 6$ или 7 , образующими октаэдрические структуры, соединенные между собой через общие грани. Практический интерес для окислительного обессеривания представляют соединения Кеггина и Доусоновского типов, ценность которых обусловлена наличием высоких окислительных способностей, выраженными кислотными свойствами и стабильностью к окислителям [103]. С данными катализаторами в качестве окислителя применяется пероксид водорода, так как образует с ними высокоактивные пероксо-комплексы с ПОМ структурой Кеггина и имеющих общую форму $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]_n$ (где X-гетероатом, а M-

центральный атом металла). Замещение молибдена вольфрамом в фосфомолибденовых кислотах значительно влияет на эффективность удаления ДБТ из модельного топлива действием H_2O_2 . При 60°C и мольном соотношении $\text{O/S}=15$ в течении 150 минут удалось достичь степени обессеривания 99,97% [104]. Каталитическая система на основе ванадий содержащих ПОМ типа Доусона ($(\text{H}_{11}\text{P}_2\text{W}_{13}\text{V}_5\text{O}_{62})$), нанесенных на поверхность функционализированного кремнезема с использованием пероксида водорода при 70°C и мольном соотношении $\text{O/S}=4$ за 45 минут обеспечивает снижение исходного содержания серы с 1500 ppm до 150 ppm [105]. Ограниченная удельная поверхность и высокая растворимость ПОМ стимулируют разработку методов их иммобилизации на различных носителях, в том числе и с ИЖ. Такие носители как металл-органические каркасы (МОК), кремнеземы и углеродные материалы вызывают особый интерес, благодаря развитой поверхности и высокой термической стабильности. ПОМ типа Кеггина, нанесенные на кремнеземные носители, модифицированные алкиламинофосфазенами (ПОМ/RPN- SiO_2), позволяют достигать 100% конверсии ДБТ в модельном топливе уже при 60°C [106]. Интересные результаты были получены при применении в качестве носителя МОК, для чего синтезировали ПОМ типа Доусона состава $\text{H}_{6+n}\text{P}_2\text{Mo}_{18-n}\text{V}_n\text{O}_{62}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (где $n=2,3,4$ и 5), который далее иммобилизовали на гибридный материал CNTs@MOF-199 с получением ряда катализаторов состава CNTs@MOF-199-POM , которые проявили высокую активность в процессе окислительного обессеривания кислородом воздуха [107]. В работе [108] синтезировали ИЖ на основе ПОМ, имеющую состав $[\text{O}m\text{im}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, которую иммобилизовывали на носителе КИТ-6. Полученный катализатор состава $[\text{O}m\text{im}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{КИТ-6}$ изучали в окислении модельных топлив *трет*-бутилгидропероксидом. При мольном соотношении $\text{O/S}=5$ и дозировке катализатора 0,006% при 60°C удалось полностью удалить из модельного топлива 1000 ppm серы за 80 минут. При этом катализатор сохранял активность в течение 9 циклов (рис. 27).

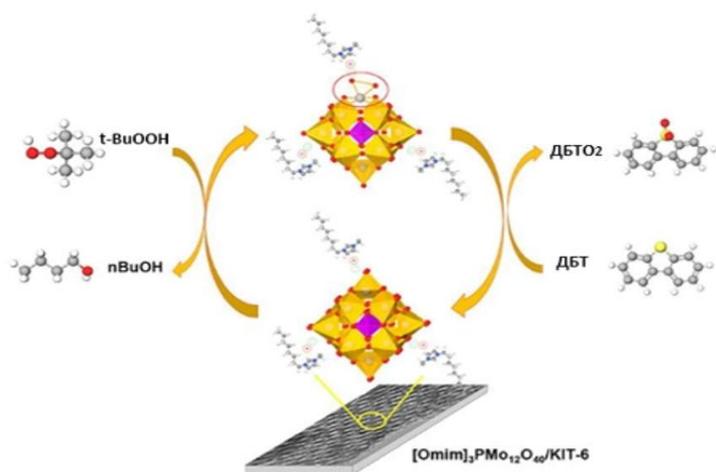


Рисунок 27. Катализатор $[Oim]_3PMo_{12}O_{40}/KIT-6$ в процессе окислительного обессеривания[109].

Металло-органические каркасы (МОК), представляют собой кристаллические материалы с упорядоченной пористой структурой, которая формируется в результате связывания ионов металлов с органическими лигандами. Их широкое применение в катализе, в частности окислительном обессеривании, обусловлено рядом уникальных свойств: высокая концентрация активных центров, регулируемая гидрофобность, способствующая взаимодействию с неполярными реагентами, и настраиваемая пористость, обеспечивающая эффективный массоперенос [110]. Циркониевые МОК UIO-66(Zr) проявляют высокую селективность к серосодержащим соединениям, позволяя достигать 100% удаления ДБТ из модельного сырья [111] (рис. 28(a)). При исследовании окислительных свойств катализатора MFM-300(V) в процессе обессеривания под действием кислорода воздуха в качестве окислителя удалось достичь высоких конверсий ДБТ и 4,6-ДМДБТ 99,6 % и 98,1 % соответственно [112] (рис. 27(б)). Титановые МОК вида MIL-100(Fe) в процессе окислительного обессеривания демонстрировали высокую каталитическую активность благодаря своей мезопористой структуре [113]. МОК могут использоваться в сочетании с ПОМ, например, синтезированные в одну стадию катализаторы $PW_{11}Z@AMOF$, состоящие из МОК (NH_2 - MIL-101(Al)) и ПОМ ($PW_{11}Z$). Такие катализаторы обеспечивают полное окисление ДБТ пероксидом водорода в модельном топливе за 6 ч [114]. Нужно отметить, что установление корреляции между каталитической активностью в процессах обессеривания и размером пор МОК открывает новые перспективы для разработки новых пористых катализаторов, адаптированных к типу сырья и субстрата.

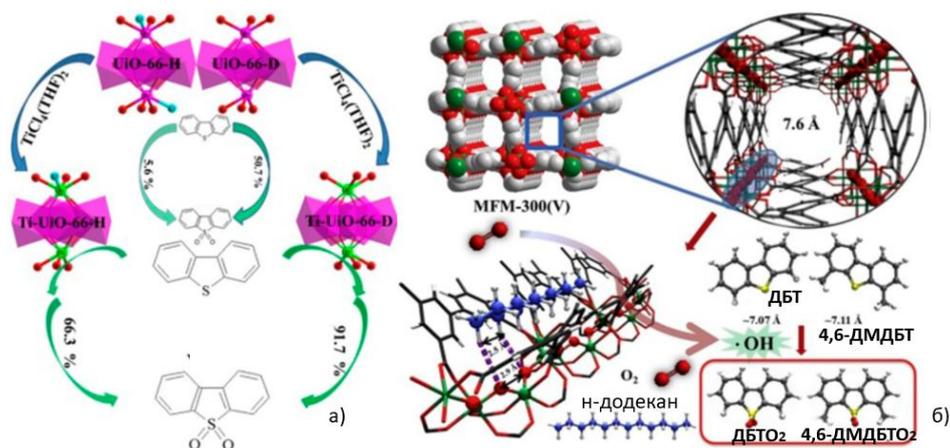


Рисунок 28. а) Окислительное обессеривание ДБТ с катализатором UiO-66(Zr) [130], б) Механизм реакции MFM-300(V) в процессе окислительного обессеривания [112]

Углеродные материалы, такие как активированный уголь, графен, восстановленный оксид графена и углеродные нанотрубки, графитовый углеродный нитрид ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) могут использоваться как гибридные носители либо самостоятельные катализаторы [96]. Значительная часть работ, посвящённых теме окислительного обессеривания, рассматривает углеродные материалы как носители [115]. Вместе с тем, гибридные катализаторы, полученные путем сочетания преимуществ углеродных материалов с активными компонентами (ПОМ, ИЖ, а также оксиды и комплексы переходных металлов), позволяют достичь высокой эффективности в процессе окислительного обессеривания. Углеродная матрица обеспечивает высокую дисперсию активных центров, участвует в переносе электронов, адсорбирует субстраты и стабилизирует промежуточные продукты. Активные центры под действием окислителей формируют активную форму (например, пероксокомплекс), что обеспечивает функционирование каталитического цикла [116]. Выращенный диоксид молибдена в углеродных нанотрубках проявляет высокую активность в процессе обессеривания модельного топлива, удаляя до 98% ДБТ, при этом нанотрубки действуют как нанореактор [117]. Нанесённые на активированный уголь ПОМ типа Кеггина обеспечили 100% удаления БТ из модельного топлива с применением в качестве окислителя 30% раствора пероксида водорода [118].

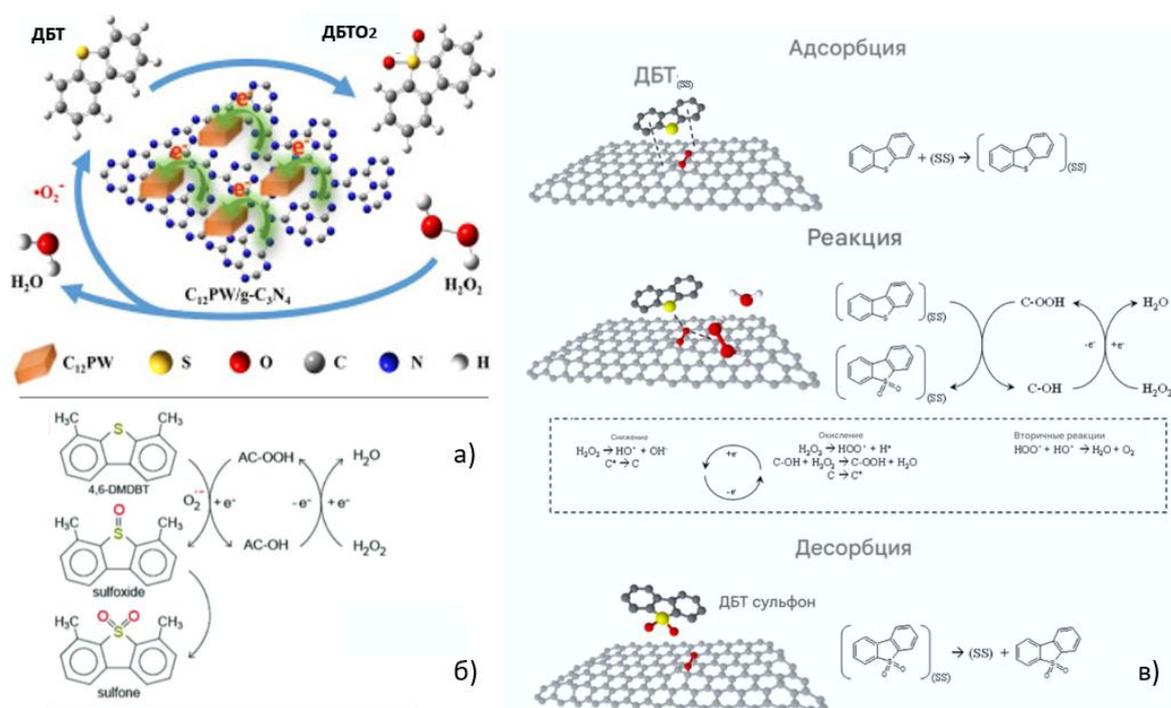


Рисунок 29. а) окислительное обессеривание в присутствии катализатора $C_{12}PW/g-C_3N_4$, б) механизм окисления с использованием в качестве катализатора металл-свободного активированного угля, в) механизм действия гибридных углеродных катализаторов в процессе окислительного обессеривания [115]

Была разработана каталитическая система, в которой фосфоровольфрамовая кислота с длинноцепочечным катионом $[stim]_3PW_{12}O_{40}$ закреплена на поверхности графитового нитрида углерода ($g-C_3N_4$). Такая модификация позволяет значительно улучшить диспергируемость катализатора как в органической фазе, так и в водной среде, содержащей окислитель пероксид водорода. В процессе обессеривания катализатор показал хорошие результаты, позволяя в мягких условиях за 60 минут полностью удалять серу [119] (рис. 29(а)). Кластер Mo_{132} в виде наночастиц наносили на оксид графена, и изучали активность катализатора в процессе окислительного обессеривания пероксидом водорода. Исследования проводились на модельном топливе с содержанием ДБТ 500 ppm, за 150 минут при мольном соотношении $O/S=6$ и при температуре $60^\circ C$ удалось удалить 99 % серы [120]. Свободный от металла активированный уголь использовали в качестве катализатора окислительного обессеривания пероксидом водорода. Активированные угли катализируют разложение пероксида водорода с образованием свободных радикалов, которые окисляют серосодержащие соединения до сульфонов. Наилучшие результаты были получены при $60^\circ C$ за 24 ч [121] (рис. 29 б)). Полученный из нефтяного кокса пористый графен, легированный азотом и кислородом, использовали в качестве безметаллического катализатора в процессе окислительного обессеривания. В качестве окислителя использовали кислород воздуха, при $120^\circ C$ за 120 минут удалось достичь 98,5% конверсии ДБТ (рис. 29 в) механизм процесса) [122].

Гетерогенные катализаторы играют ключевую роль в процессе окислительного обессеривания жидких топлив, и их развитие в будущем будет определяться следующими тенденциями:

- разработка многофункциональных катализаторов – комбинированные материалы и гибридные системы;
- улучшение стабильности и регенерации с использованием наноразмерных катализаторов и катализаторов с магнитными свойствами;
- интеграция с промышленными процессами при создании гибридных технологий;
- масштабирование процесса, начиная с разработки катализаторов, пригодных для крупномасштабного применения, с учетом экономических и экологических требований.

2.2.2. Окислители для обессеривания

Выбор окислителя в процессе окислительного обессеривания зависит от применяемого топлива, условий процесса и требований к остаточному содержанию серы. Окислитель влияет на эффективность удаления серы, стоимость процесса, экологические аспекты и на безопасность процесса. Роль окислителя заключается в обеспечении кислорода для преобразования серосодержащих соединений в сульфоны. В литературе описаны различные типы окислителей – жидкие, твердые, газообразные и их комбинации. Окислители, которые применяются в окислительном обессеривании, можно сгруппировать как водорастворимые, маслорастворимые и газообразные (рис. 30).



Рисунок 30. Основные типы окислителей, применяемые в окислительном обессеривании

Газообразные окислители

Кислород/кислород воздуха является одним из самых доступных, дешёвых и экологичных окислителей. Может окислять тиофены, бензотиофены и их производные, но малоактивен при низких температурах и для его активации требуется катализатор. Рассмотрим в качестве окислителя кислород, используемый со всеми выше перечисленными типами катализаторов, которые использовались в процессе окислительного обессеривания Катализаторы V_2O_5/TiO_2

синтезировали гидротермальным методом с использованием лимонной кислоты в качестве диспергирующего агента, что позволило получить наночастицы оксида ванадия размером 3–10 нм, равномерно распределенные на поверхности диоксида. При исследовании активности данных катализаторов с кислородом воздуха обнаружено, что размер частиц оказывает существенное влияние на процесс окисления. Максимальная конверсия ДБТ достигается в присутствии катализатора, обладающего минимальным размером частиц, при 120°C за 80 минут [123]. Синтезированный наноразмерный оксид ванадия с кислородными вакансиями демонстрировал высокую активность в отношении различных нефтяных фракций. В независимости от исходного содержания серы её остаточное содержание в очищенной фракции составляло менее 2 ppm. Температура реакции составляла 120°C, а средняя продолжительность окисления порядка 3 часов [124]. Если работа [123] сфокусирована на высокоточном контроле размера наночастиц оксида ванадия, то работа [124] предлагает альтернативный, более масштабируемый подход к синтезу, что позволяет достичь сравнимой эффективности удаления серы (до 99.7%) при большей простоте и потенциально более низкой стоимости производства. Механизм окисления с кислородом представлен на Рис. 31 и включает стадии присоединения кислорода воздуха к атомам ванадия с последующим образованием пероксокомплекса, ответственного за последующее окисление дибензотиофена до сульфоксида и далее до сульфона. Ионную жидкость состава [C₄mim]Cl/FeCl₃ использовали в качестве катализатор в процессе аэробного обессеривания модельного топлива с расходом кислорода 50 мл/мин и при температуре 70°C за 6 часов достигнута 100% конверсия ДБТ [125]. ПОМ состава CNTs@PDDA@Mo₁₆V₂ синтезировали двумя разными методами. Различия между катализаторами были обусловлены расположением активных центров, и несмотря на различия в структуре, оба катализатора проявили высокую активность в аэробном обессеривании. При 70°C и расходе кислорода 1,5 л/мин за 150 минут было удалено 98% ДБТ из модельного топлива [126].

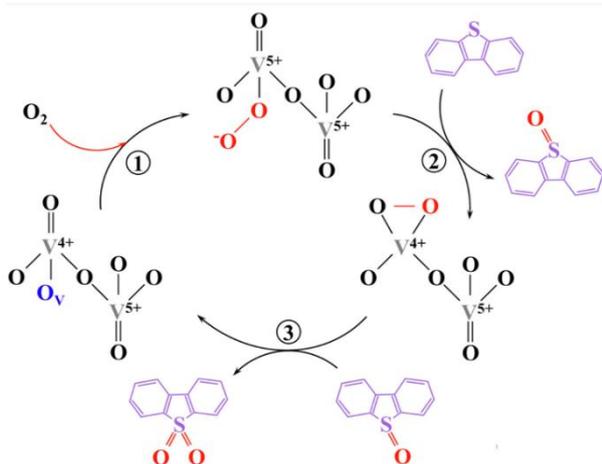


Рисунок 31. Механизм окисления ДБТ кислородом в присутствии ванадиевого катализатора [143]

В работе [127] было показано, что углеродные материалы способствуют образованию активных по отношению к тиофену кислородных радикалов с удалением 98% серы за 2 часа при температуре 60°C. Гетерополикислотные катализаторы состава Fe₃O₄@MOF-PMoW (FeMP= Cr, Cu, Zr) синтезировали с применением различных магнитных МОК-матриц. Каталитическая активность исследованных систем варьировалась в зависимости от металла в МОК-структуре. Катализатор, обозначенный FeCrP, позволил полностью удалить общую серу в следующих условиях: скорость подачи воздуха 800 л/мин, температура 40°C, исходное содержание серы 2000 ppm, время реакции 60 мин [128]. Использование чистого кислорода в качестве окислителя сопряжено с рядом проблем, таких как низкая селективность и взрывоопасность. Кислород воздуха более доступен чем чистый кислород, но низкая концентрация окислителя приводит к высоким температурам и более длительному процессу, к тому же азот и примеси могут снижать его эффективность.

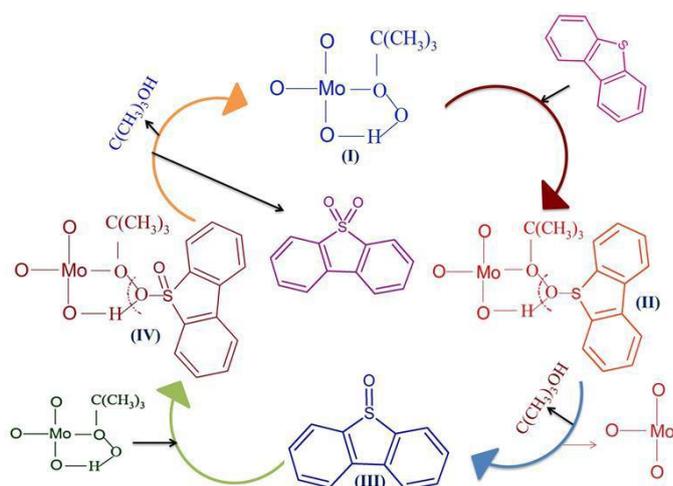
Озон: Среди газообразных окислителей озон обладает более высоким окислительным потенциалом (2,07 В) чем, к примеру, кислород (1,23 В), и позволяет окислять серосодержащие соединения даже без участия катализатора [129]. К тому же озон не требует высоких температур, в отличие от кислорода, а высокая скорость реакции позволяет сократить время обработки по сравнению с другими окислителями. Чтобы сократить время окисления используются например, оксиды металлов Co₃O₄/γ-Al₂O₃, что позволяет сократить продолжительность процесса до 30 минут с достижением конверсии субстрата 93 %. В современных работах озон как окислитель без катализатора с ацетонитрилом в качестве растворителя позволяет окислять дизельное топливо. Предполагаемый механизм реакции включает начальный массоперенос серосодержащих соединений из топливной фазы в ацетонитрил с последующим окислением. При общем содержании серы в дизеле 1470 ppm удалось достичь 97 % степени обессеривания за 20 минут [130]. В работе [131] смешанное топливо (70 % вакуумный газойль и 30 % газовый

конденсат) подвергали окислению озоном с последующей экстракцией в многоканальной системе, в котором микропузырьки озона, образующиеся после прохождения через редукционный клапан, насыщали топливо озоном в камере под давлением. При давлении 2,5 бар и времени обработки 60 минут степень удаления серы составила 75 %. Аналогичный результат достигался при 1,5 бар и 90 минут, что указывает на возможность снижения энергозатрат. Озон – эффективный окислитель для обессеривания, однако требует оптимизации условий процесса, недостатками являются низкая селективность, необходимость генерации на месте, соблюдения жестких мер безопасности и герметичного использования оборудования.

Маслорастворимые окислители

Двухфазная система вода-масло замедляет процесс окисления из-за ограниченного массообмена на границе фаз, кроме того, двухфазная система осложняет последующее выделение сульфонов и восстановление топлива из-за образования эмульсий [132]. Например, такие маслорастворимые окислители, как трет-бутилгидропероксид и кумолгидропероксид, позволяют проводить процесс окисления в однофазной системе. Проведение окисления в одной углеводородной фазе повышает скорость окисления по сравнению с двухфазной системой за счет отсутствия ограничения массопереноса через границу раздела фаз.

трет-Бутилгидропероксид (t-BuOOH) является одним из наиболее распространенных маслорастворимых окислителем, продуктом восстановления которого является трет-бутиловый спирт. К примеру, лёгкий газойль с общим содержанием серы 39 ppm обессеривали с применением в качестве окислителя t-BuOOH, катализатором процесса выступал $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -16 мас.%. При выбранном оптимальном мольном соотношении O/S равном 15 остаточное содержание серы составило менее 5 ppm [133]. На рис. 32 приведена схема окисления



дибензотиофена, включающая образование пероксокомплекса молибдена под действием трет-

Рисунок 32. Схематическое изображение процесса окислительного обессеривания. Катализатор – $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; окислитель – трет-бутилгидропероксид (t-BuOOH)

бутилгидропероксида с последующим окислением серосодержащего субстрата сначала до сульфоксида, затем до сульфона.

В исследовании [134] процесс окислительного обессеривания керосина был изучен на ряде молибденсодержащих катализаторов, нанесенных на оксид алюминия. В работе варьировали содержание активного компонента (до 16 мас. % и ниже), а в качестве окислителя применяли *трет*-бутилгидропероксид. При молярном соотношении O/S=1,5 и повышенных температурах до 110°C удается достигать снижения содержания общей серы на 87 % (остаточное содержание 55 ppm). Повышение температуры приводит к уменьшению концентрации окислителя за счет разложения. Оксиды молибдена, нанесенные на мезопористые кремнеземы со структурой SBA-15, MCM-41 и 48 испытывали с окислителем *t*-BuOOH в реакторе как периодического действия, так и реакторе с неподвижным слоем катализатора, для обессеривания модельного топлива с общим содержанием серы 5000 ppm. В реактор периодического действия загружали 50 мл модельного топлива, нагревали до 80 °C, добавляли 0,1 г катализатора и проводили окисление в течение 3 часов. В реакторе с неподвижным слоем катализатора проводили процесс окисления в тех же условиях [135]. Оксид молибдена, нанесенный на MCM-41 позволяет снижать общее содержание серы до 81 % в следующих условиях: исходное содержание серы 800 ppm, температура 90 °C, дозировка катализатора 6 г/л [136].

Кумилгидропероксид ($C_9H_{12}O_2$). Кумилгидропероксид является вторым по популярности маслорастворимым окислителем. При исследовании окисления ряда серосодержащих соединений в модельном топливе в присутствии катализатора $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ кумилгидропероксидом удалось достигнуть конверсий субстрата более 95% в следующих условиях: 75 °C, молярное соотношение O/S=25, время окисления 65 [137]. Катализатор MoO_3/SiO_2 , модифицированный различным количеством фосфора, использовали в обессеривании гидроочищенного дизельного топлива с содержанием общей серы 298 ppm в реакторе с неподвижным слоем катализатора (0,2 г), при атмосферном давлении и температуре 50 °C с молярным соотношением окислитель к сере 5. В присутствии выбранного лучшего катализатора состава $MoP_{1,0}/SiO_2$, содержание серы за 5 часов снизилось до значения менее 5 ppm [138]. В другой работе катализатор с идентичным составом [157] модифицировали щелочноземельными металлами (Ca, Mg, Ba, Sr). В окислительном обессеривании при температуре 70 °C активность катализаторов снижается в следующем ряду: $MoO_3/Ca-SiO_2 > MoO_3/Ba-SiO_2 > MoO_3/SiO_2 > MoO_3/Sr-SiO_2 > MoO_3/Mg-SiO_2$ [149]. На рис. 33 представлена реакция окисления ДБТ кумилгидропероксидом, для окисления одного моля дибензотиофена требуется двухкратный мольный избыток окислителя.

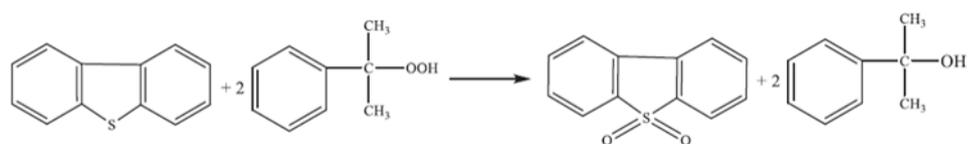


Рисунок 33. Механизм действия кумилгидропероксида в процессе обессеривания ДБТ

Хотя маслорастворимые окислители позволяют избежать проблем, связанных с двухфазными системами, они имеют ряд недостатков. В первую очередь высокая стоимость увеличивает эксплуатационные расходы процесса, возникают сложности в процессе синтеза и получении нужного количества окислителя. Во-вторых, существуют побочные реакции, которые приводят к потере окислителя и ухудшению качества топлива. В-третьих – это разложение окислителя при повышенных температурах, что приводит к его повышенному расходу. Также маслорастворимые окислители могут оставаться в продукте, требуя дополнительной очистки.

С учетом ограничений, присущих маслорастворимым окислителям, газообразные и водорастворимые окислители сохраняют свою актуальность, что подтверждается значительным числом исследований в области окислительного обессеривания, посвященных именно этим классам реагентов. На рис. 34 приведено процентное распределение количества статей по окислителям для окислительного обессеривания [139].

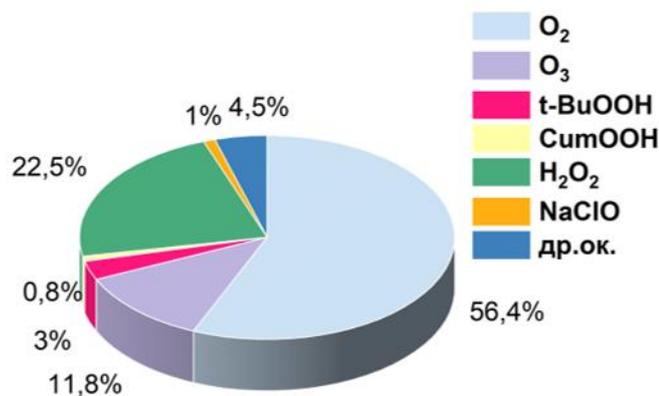


Рисунок 34. Распределение научных статей по окислителям за период 2020-2025 гг. На основе базы данных Scencedirect.com (ключевые слова: oxidative desulfurization, ODS) [140]

Водорастворимые окислители

Пероксид водорода (H₂O₂). Среди водорастворимых окислителей наиболее изученным окислителем является пероксид водорода. Пероксид водорода – экологически чистый, коррозионно малоактивный, и коммерчески доступный сильный окислитель, способный работать в мягких условиях. Оксиды переходных металлов, таких как кобальт (CoO), медь (CuO), никель (NiO) и церий (Ce₂O₃) используют в качестве катализаторов. Например, при окислении тиюфена в *n*-гептане, получен ряд активности катализаторов Ce₂O₃ (78,4 %) > CuO (59,5 %) > NiO (54,3 %) > CoO (40,3 %) [139]. Описан пример использования катализаторов палладий на оксиде хрома и смеси оксидов марганца, кобальта и молибдена на оксиде алюминия в двухфазной системе гексадекан/ацетонитрил, из которых наибольшую эффективность продемонстрировал

катализатор Pd/Cr₂O₃: при исходном содержании серы в сырье 3000 ppm, температуре 60 °С, за 20 минут данный катализатор позволяет достигнуть 68% конверсии сернистого субстрата в модельной смеси [141].

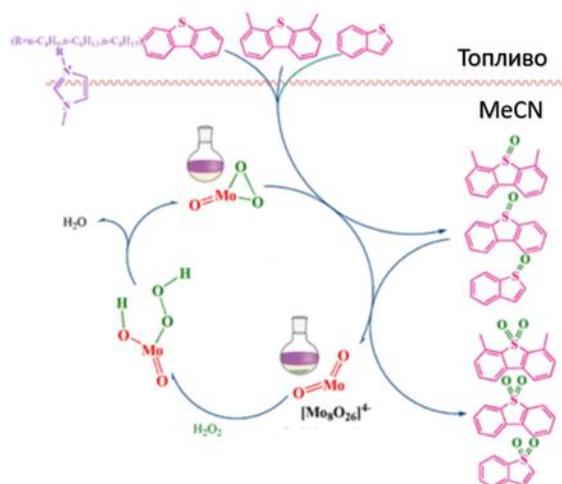


Рисунок 35. Механизм каталитического окислительного обессеривания с участием пероксида водорода

Октамолибдат-анион, реагируя с пероксидом водорода образует активный пероксокомплекс $[\text{Mo}_{8-n}\text{O}_{26-2n}((\text{MoO})\text{O}_2)_n]^{4-}$, позволяя окислять 96% ДБТ за 30 минут [141] (механизм реакции представлен на Рис. 35). ИЖ позволяют проводить каталитическое окисление пероксидом водорода без растворителя. Например, катализатор состава $[\text{C}_{12}\text{mim}]_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}$, нанесённый на оксида графена (APTES-mGO), показал высокую степень удаления серы из дизельного топлива: при дозировке катализатора 4 г/л, мольном соотношении O/S= 4 и температуре 45°C за 30 минут удаляется 98% серы [142]. В присутствии катализатора состава $[\text{C}_2(\text{MIM})_2]_2\text{VW}_{12}\text{O}_{40}(\text{VW}_{12}\text{-IL})$ изучали обессеривание модельного топлива с содержанием общей серы 1000 ppm. При оптимальном мольном отношении пероксида водорода к сере равном 5, дозировке катализатора 4 г/л, степень обессеривания достигала 100% за 20 минут при 60°C [143]. Высокоактивный пероксомолибдат $\text{TVA}_3[\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ использовали для создания серии гетерогенных катализаторов на основе различных металлоорганических каркасных структур (MOF). Использовались следующие типы пористых матриц: MIL-101, MOF-808 и ZIF-8, катализатор $\text{PMo}_4@\text{MIL-101}$ продемонстрировал самую высокую эффективность в обессеривании пероксидом водорода (0,78 ммоль) модельного топлива, содержащего БТ, ДБТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ – за 2 часа удалось снизить общее содержание серы до 0,2 %, при 70 °С [144]. В работе [145] исследована каталитическая активность гибридных оксидных слоев, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования и содержащих оксиды фосфора, вольфрама и железа. Показана высокая эффективность полученных материалов в процессах окислительного обессеривания с использованием как пероксида водорода, так и молекулярного кислорода в качестве окислителей. Использование пероксида водорода

сопряжено с затруднением, связанным с массопереносом, что приводит к необходимости использования фазовых переносчиков или полярных растворителей. В процессе проведения реакции нередко наблюдается каталитическое разложение пероксида водорода, что снижает эффективность окисления. Водный раствор пероксида, который используется в окислительном процессе, приводит к образованию эмульсии и сложностям разделения продуктов. Все вышесказанное с учетом высокой стоимости пероксида водорода формирует трудности в масштабировании использования данного окислителя.

Гипохлорит натрия (NaClO) как альтернативный окислитель представляет значительный интерес для очистки углеводородных фракций от серосодержащих соединений. Интерес к его использованию обусловлен доступностью в больших масштабах, возможностью получения путем электролиза, а также возможностью регенерации, что существенно упрощает процесс окисления и снижает стоимость очистки. Как показано в работе [146], NaClO демонстрирует хороший потенциал для промышленного внедрения, в частности, для очистки сточных вод, содержащих устойчивые ароматические соединения. Это подтверждается успешной апробацией на нефтехимическом предприятии Karoon Petrochemical Company (Иран). Кроме того, возможность электрохимической регенерации гипохлорита открывает перспективы создания энергоэффективных технологий с его использованием в качестве окислительного медиатора, когда на окисление затрачивается электрическая энергия, но непосредственно окислителем выступает гипохлорит натрия. Следует отметить, что первые публикации по использованию гипохлорита натрия для окислительного обессеривания появились относительно недавно (после 2020 г.) и связаны с ростом исходного содержания серы в топливах и необходимостью поиска доступных окислителей. Современные научные публикации все чаще рассматривают гипохлорит натрия в качестве реагента для окислительного обессеривания. В частности, в одной из работ изучалась некаталитическая очистка отработанных моторных масел (исходная концентрация серы 424 ppm) различными окислителями, включая пероксид водорода, гипохлорит натрия и пероксодисульфат калия с последующей экстракцией ацетонитрилом. Наибольшая эффективность в указанных условиях достигнута при использовании гипохлорита натрия: при 55 °C в течение 60 минут содержание серы снизилось до 220 ppm. Примерно такую же эффективность проявили пероксид водорода и пероксодисульфат калия, но при более высоких температурах 75 и 95 °C соответственно. Низкая скорость процесса обуславливает низкую эффективность [147]. Окисление сульфидов гипохлоритом натрия без растворителя исследовалось с использованием микроволнового активатора в присутствии силикагеля. Адсорбция субстрата на силикагеле с последующим 10-минутным облучением (100 В) позволила получить сульфоны с выходом 80-93%. Примечательно, что замена носителя на нейтральный оксид алюминия и сокращение времени обработки до 3 минут обеспечили селективное

образование сульфоксидов (выход 77-91%) [148], которые представляют особый интерес для синтеза фармацевтических препаратов. Максимальная селективность процесса (98%) в реакции получения метилфенилсульфоксида была достигнута в системе, где в качестве окислителя использовался кристаллический гипохлорит натрия ($\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в среде ацетонитрила. Оптимизированные параметры реакции составили: 2 ммоль субстрата, 1,1 эквивалента окислителя, 10 мл CH_3CN , 2 мл H_2O , температура 25°C и время проведения 18 минут [149]. Метод ультразвукового распыления, применяемый к смеси 11%-ного раствора NaClO и тетрахлораурата водорода ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), обеспечивает быстрое и эффективное окисление сульфидов непосредственно в микрокаплях. Иллюстрацией эффективности методики служит преобразование метилфенилсульфида в соответствующий сульфоксид с выходом до 91% всего за 2 минуты. Реакция проводилась при комнатной температуре в водно-метанольной среде (1:1) с добавлением 5% $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [150]. Применение ионных жидкостей (ИЖ) в роли катализаторов-экстрагентов значительно ускоряет процесс окисления. Сравнительный анализ ряда ИЖ выявил наиболее эффективное соединение – $[\text{EimC}_4\text{SO}_3\text{H}]\text{NTf}_2$, использование которого позволило снизить концентрацию дибензотиофена (ДБТ) в модельном топливе с 1600 ppm до 20 ppm. Важным преимуществом данной каталитической системы является возможность проведения реакции при комнатной температуре, в то время как для процесса с пероксидом водорода требуется нагрев до 60°C [151]. Согласно исследованию [152], применение марганец-содержащих катализаторов на носителе Al_2O_3 ($\text{Mn-Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mn-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) позволяет достичь полной конверсии дибензотиофена (ДБТ) за 5 минут при окислении гипохлоритом натрия при комнатной температуре. Для этого использовали 0,1 г катализатора и 0,1 мл 0,138 М раствора NaClO , что соответствует мольному соотношению $\text{O/S} = 6,6$. Имобилизация наночастиц диоксида марганца на каркасе UiO-66 позволяет получить высокоактивный катализатор, обеспечивающий полное окисление дибензотиофена (ДБТ) всего за 3 минуты при комнатной температуре. Процесс проводили при мольном соотношении $\text{O/S} = 4$, используя 0,06 г катализатора на 15 мл модельной смеси [153]. Другой перспективный катализатор на основе ионной жидкости $[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{PMoO}]$, обладающий свойствами межфазного переносчика, обеспечивает 100%-ную конверсию ДБТ в течение 20 минут при 30°C и соотношении $\text{O/S} = 5$. Эффективность методики подтверждается при обработке реального дизельного топлива, где степень обессеривания достигает 99% за 30 минут в тех же условиях [154]. Каталитическая система из оксидов меди и никеля, нанесенных на активированный уголь (АУ), также эффективно катализирует окисление серосодержащих соединений. При этом никельсодержащие катализаторы (Ni/AU) демонстрируют более высокую активность и лучшую стабильность по сравнению с медными аналогами. В оптимальных условиях: мольное соотношение $\text{O:S} = 1 : 6$, дозировка катализатора 0,2 г Ni/AU , при температуре 30°C превращение дибутылсульфида

достигает 93% всего за 10 минут. Благодаря этому методу содержание серы в нефтяных фракциях может быть снижено: на 83% в бензиновой фракции, 90% в керосиновой фракции и 87% в

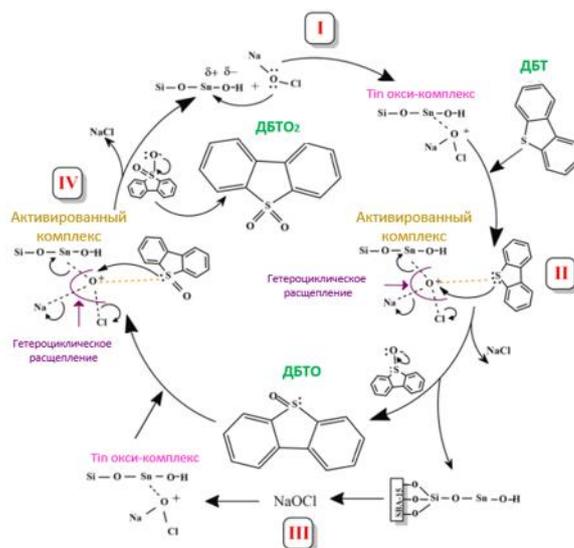


Рисунок 36. Механизм окислительного обессеривания гипохлоритом натрия. Генерация активных окислителей (ClO^- , $[\text{O}]$) и окисление серосодержащих соединений

дизельной фракции. Согласно предложенному механизму (рис. 36), ключевым этапом окисления является генерация высокоактивных ионов гипохлорита (OCl^-) на поверхности катализатора в результате диссоциации молекулы NaClO . Образующиеся ионы OCl^- выступают в роли мощного окислительного агента. [155]

Марганцевый катализатор $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GO}$ обеспечивает полное окисление ДБТ за 2 минуты и 85% конверсию бензотиофена при комнатной температуре (25°C) с четырёхкратным избытком гипохлорита натрия. Механизм процесса включает генерацию активных частиц ClO^- , синергетическое взаимодействие между $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ и образование радикала $\cdot\text{O}_2^-$, обеспечивающего высокую скорость окисления. [156]. Композитный катализатор $\text{Fe}_6\text{W}_{18}\text{O}_{70}@\text{ZrFe}_2\text{O}_5$ демонстрирует высокую эффективность в окислительном обессеривании. На модельных смесях наблюдается следующая последовательность реакционной способности сероорганических соединений: ДБТ > 4,6-ДМДБТ > БТ > тиофен. Катализатор обеспечивает 98,2% конверсию ДБТ за 40 минут при 50°C , а при очистке реального топлива снижает содержание серы до 15 ppm. Важным преимуществом системы является сохранение активности на протяжении пяти циклов окисления и регенерации. [157]. Наночастицы SnO_2 , иммобилизованные на мезопористом носителе SBA-15, обеспечивают удаление 94,5% ДБТ за 20 минут при 30°C [158]. Оптимизированный катализатор 7Mo-AK, представляющий собой наночастицы MoO_3 , иммобилизованные в трёхмерной матрице мезопористого кремнезема KIT-6, продемонстрировал 100%-ную конверсию дибензотиофена в процессе окислительной десульфуризации в мягких условиях (30°C) в течение 20 минут. Однако установлены существенные ограничения практического применения данного катализатора: наблюдается

значительное снижение его эффективности до 40% в присутствии олефиновых соединений в модельной смеси, имитирующей реальное топливо, а также прогрессирующая дезактивация в ходе регенерации, приводящая к падению активности до 85% после шести последовательных циклов использования [159]. Была разработана каталитическая система на основе наночастиц диоксида марганца (MnO_2), синтезированных методом ультразвуковой пропитки в матрице металло-органического каркаса MIL-101(Cr). Оптимальная активность была достигнута при содержании марганца 15% масс. (катализатор 15Mn/MIL-101), где размер частиц MnO_2 составлял около 1,2 нм, что обеспечило высокую дисперсность и доступность активных центров. Данная система была применена в процессе окислительной десульфуризации модельного топлива с использованием гипохлорита натрия ($NaClO$) в качестве окислителя. В мягких условиях (30 °C, 50 минут, дозировка катализатора 0,1 г на 5 мл топлива) была продемонстрирована 100% конверсия дибензотиофена (ДБТ). Ключевыми преимуществами системы являются исключительная активность при низкой температуре, высокая стабильность (катализатор сохранял эффективность в течение 6 последовательных циклов) и малый размер активных частиц, достигнутый за счет ультразвукового синтеза. Однако метод имеет и недостатки, эффективность катализатора снижалась при обработке реального дизельного топлива по сравнению с модельной смесью, что указывает на необходимость дальнейшей оптимизации системы для практического применения [160]. Катализатор 10ZnТОК, представляющий собой наночастицы оксида цинка (ZnO), синтезированные в трёхмерных ограниченных пространствах мезопористого силикатного материала ТОК использовался для окисления модельного топлива гипохлоритом натрия ($NaClO$). В оптимальных условиях процесса: температура 30 °C, время реакции 30 минут, мольное соотношение O/S = 12, дозировка катализатора 0,05 г на 10 мл модельного топлива – удалось достичь 100% конверсии ДБТ. Основное преимущество катализатора 10ZnТОК – высокая дисперсность и малый размер наночастиц ZnO , достигнутые благодаря использованию ограниченных пространств и силанольных групп в ТОК. Недостатком является снижение активности при нагрузке ZnO выше 10 мас.% из-за блокировки пор [161]. Катализатор MnO_2 , нанесенный на композитный носитель из графитового нитрида углерода и гидроксиапатита ($MnO_2/g-C_3N_4-HA$), использовали для окисления топлив гипохлоритом натрия. Оптимальными условиями процесса являются температура 10 °C, время реакции 40 минут, дозировка катализатора 0,05 г на 10 мл модельного топлива с содержанием серы 200 ppm. Основным преимуществом данной системы является высокая эффективность удаления серы (90% для модельного топлива и до 70% для реальных топлив, таких как керосин) в мягких условиях, что снижает энергозатраты. Катализатор демонстрирует хорошую стабильность и сохраняет активность в течение пяти циклов регенерации. К недостаткам можно отнести снижение активности при увеличении загрузки MnO_2 выше 0,5 мас.% из-за агрегации частиц, а

также падение конверсии при высоких начальных концентрациях ДБТ из-за насыщения активных центров. Кроме того, при превышении оптимального количества окислителя NaClO происходит его разложение на менее активные формы, что снижает эффективность процесса [162].

2.2.3. Модификации окислительного обессеривания

Кроме классического метода каталитического окислительного обессеривания разработаны и другие модификации метода окислительного обессеривания (рис. 3), среди которых ультразвуковое обессеривание, фотокаталитическое и электрохимическое окисление.

Ультразвуковое обессеривание: Высокоинтенсивная акустическая кавитация при частоте 20 кГц создает в жидкости с помощью ударных волн пузырьки [163], что генерирует локально высокие температуры и давление, и способствует окислению сернистых соединений [164]. Также ультразвук устраняет ограничения массопереноса в гетерогенных системах, способствует генерации и диспергированию свободных радикалов, приводя к ускорению реакции, но метод ограничен высокими затратами на оборудование и энергопотребление [165]. В процессе ультразвукового окислительного обессеривания потенциально могут участвовать все группы катализаторов, которые используются в классическом окислительном обессеривании (рис. 37) [166].

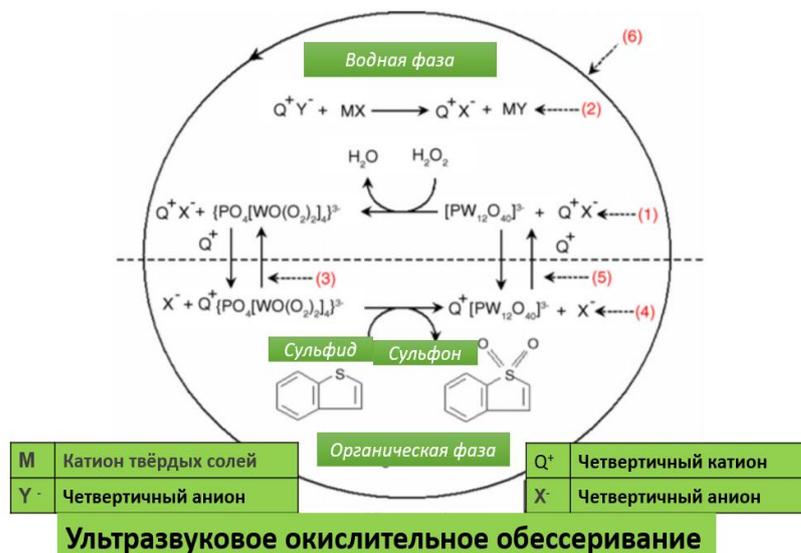


Рисунок 37. Схема процесса ультразвукового окислительного обессеривания [166]

Фотокаталитическое окисление основано на использовании полупроводниковых материалов (TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$), которые под действием света генерируют активные кислородные радикалы, способные окислять серосодержащие соединения до полярных сульфоксидов и сульфонов [167]. Среди фотокатализаторов диоксид титана занимает особое место благодаря своей химической стабильности и способности активироваться под действием УФ-излучения. Фотокаталитическое окисление позволяет работать при комнатной температуре

и атмосферном давлении, в ходе процесса не образуются токсичные побочные продукты, в качестве окислителя используют пероксид водорода или кислород воздуха [168]. Схема фотокаталитического окисления дибензотиофена в присутствии пероксида водорода приведена на рис. 38 и включает стадии образования супероксидных и гидроксильных радикалов под действием квантов света.

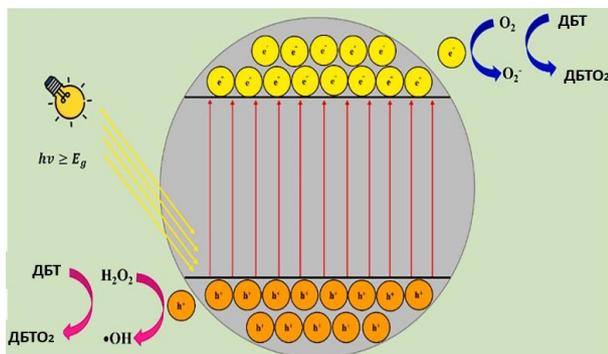


Рисунок 38. Схема окисления дибензотиофена с помощью фотокаталитического окисления

Современные исследования направлены на разработку модифицированных фотокатализаторов, способных работать при видимом свете [169], усовершенствование катализаторов нацелено на ускорение процесса фотокаталитического окисления, скорость которого обычно невелика [170].

Электрокаталитическое окислительное обессеривание позволяет проводить процесс окисления серосодержащего соединения *in situ*, генерируя окислитель за счет электрического тока. Ключевым преимуществом является использование электрической энергии для генерации окислителя. В качестве электролита используют ионные жидкости с хлоридом натрия и серной кислотой, раствор служит одновременно источником активного окислителя (например ClO^- , O_2^-) и средой для экстракции [171].

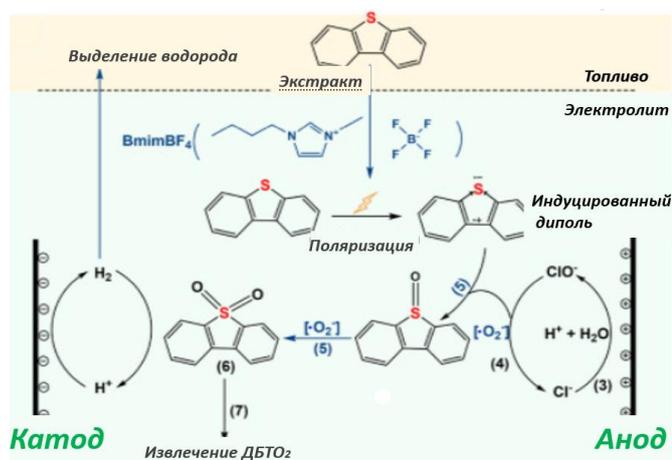


Рисунок 39. Схема электрокаталитического обессеривания в присутствии ИЖ [Bmim]BF₄ в растворе серной кислоты и хлорида натрия [172]

На рис. 39 показано электрокаталитическое обессеривание в системе ионная жидкость [Bmim]BF₄ / водный раствор H_2SO_4 и NaCl, где разработана интегрированная система

электрокаталитического обессеривания обеспечивающая 100% удаление сернистых соединений без внешних окислителей. Ключевым преимуществом является in-situ генерация активных окислителей и сопроизводство водорода, что обеспечивает экономичную и экологичную стратегию глубокого обессеривания.

Графитовые электроды генерируют радикалы, окисляющие серу без дорогих катализаторов, катод производит водород. Преимуществами электрокаталитического окислительного обессеривания можно назвать мягкие условия (30-50°C и атмосферное давление) проведения процесса, которые позволяют в течение 20-120 минут окислить серосодержащие соединения и достигнуть глубокой очистки топлива [173]. Ограничением для применения электрокаталитического обессеривания является низкая проводимость топлив, что существенно усложняет и замедляет процесс окисления.

Таким образом, несмотря на наличие альтернативных подходов к окислительному обессериванию классический вариант каталитического окислительного обессеривания остается наиболее перспективным подходом с точки зрения возможности дальнейшего масштабирования и практического применения.

2.3. Выводы из литературного обзора

Сравнительный анализ (табл. 15) традиционного и современных методов обессеривания показывает, что ни один из процессов не является универсальным – каждый обладает уникальными преимуществами и ограничениями. Гидроочистка остается основным промышленным методом благодаря высокой эффективности и отработанности технологии, однако ее недостатки, такие как высокие энергозатраты и неспособность эффективно удалять трудно окисляемые соединения, стимулируют поиск альтернатив.

Биообессеривание предлагает экологически безопасные решения, работающие в мягких условиях, но широкое внедрение сдерживается медленными скоростями реакций и сложностями масштабирования. Адсорбционные и экстракционные методы наиболее простые в масштабировании, однако требуют решения проблем регенерации материалов и экономической целесообразности из-за низкой селективности. Окислительное обессеривание эффективно для глубокой очистки, но его широкое применение зависит от стоимости окислителей и стабильности катализаторов.

Таблица 15. Сравнительная таблица методов сероочистки

Метод	Преимущества	Недостатки
Гидроочистка	Высокая эффективность удаления серы Хорошо освоенный промышленный процесс Применим для различных сернистых соединений	Требует высоких температур (300–450 °С) и давлений (2–10 МПа) Необходимы источники доступного водорода Ограниченная эффективность для гетероароматических соединений Высокое энергопотребление
Адсорбционное обессеривание	Протекает в мягких условиях Возможность повторного использования адсорбентов Доступность большинства адсорбентов	Селективен для определенных сернистых соединений Ограниченная емкость адсорбентов Обработка топлив с низким содержанием серы Снижение эффективности после многократного использования
Экстракционное обессеривание	Эффективен для ароматических сернистых соединений Протекает в мягких условиях	Требует восстановления и рециркуляции растворителя Высокая стоимость растворителя Потери растворителя во время работы Низкая селективность
Биообессеривание	Экологически безопасный Протекает в мягких условиях Возможность доочистки серы в топливах Биоразлагаемые отходы	Низкие скорости реакций Сложности масштабирования для промышленного применения Требует контролируемых условий для роста микроорганизмов Селективно для определенных сернистых соединений
Алкилирование	Позволяет удалять серу без значительного изменения углеводородного состава топлива Может интегрироваться в стандартные процессы переработки нефти без кардинальной модернизации оборудования	Побочные процессы образования смол и кокса Требуются дополнительная стадия сепарации продуктов алкилирования Не обеспечивает сверхнизкое остаточное содержание серы
Окислительное обессеривание	Эффективен для трудноудаляемых сернистых соединений Протекает в мягких условиях Глубокая десульфуризация топлив	Высокая стоимость окислителей Ограничен долговечностью катализатора Побочные реакции снижают эффективность Требуются дополнительная стадия сепарации окисленного продукта

Таким образом, анализ современной литературы показывает, что несмотря на широкое промышленное применение процесса гидроочистки, растет интерес к альтернативным

безводородным методам, открывающим возможности для повсеместного внедрения процессов сероочистки в том числе на предприятиях, не имеющих доступа к водороду. Об этом свидетельствует интенсивный рост числа публикаций по всем основным методам безводородной сероочистки.

Вместе с тем, следует отметить, что среди указанных безводородных методов на основании анализа публикационной активности особо выделяется метод окислительного обессеривания. Этот интерес обусловлен рядом факторов, среди которых возможность очистки широкого спектра углеводородного сырья от легких фракций до сырой нефти, универсальность за счет применения широкого спектра окислителей и катализаторов, а также возможность получения топлив с ультранизким содержанием серы, что позволяет использовать этот метод как самостоятельный процесс.

Среди большого разнообразия вариантов осуществления метода окислительного обессеривания следует выделить аэробное окисление кислородом воздуха, что обусловлено доступностью и низкой стоимостью окислителя. Вместе с тем высокие температуры процесса неизбежно ведут к побочным процессам окисления углеводородных компонентов и потерям продукта. Другой популярный вариант – окислительное обессеривание пероксидом водорода – позволяет с высокой селективностью окислять серосодержащие соединения в углеводородной среде. Однако его высокая стоимость в сочетании с тенденцией к росту содержания серы в нефти существенно ограничивают его применимость за счет высокой стоимости очистки.

Эти тенденции обуславливают появление в последнее время публикаций, направленных на поиск новых типов доступных окислителей, которые, с одной стороны, обладали низкой стоимостью, а с другой стороны – позволяли бы проводить процесс окисления в мягких условиях (вплоть до комнатной температуры) за счет высокой окислительной способности. Указанным критериям отвечает гипохлорит натрия, который, с одной стороны, существенно дешевле и доступнее пероксида водорода, а с другой стороны – позволяет проводить окисление в мягких условиях в отличие от кислорода воздуха.

Большинство примеров применения гипохлорита натрия для процессов сероочистки показывает возможность существенного снижения содержания серы в модельных топливах в присутствии катализаторов, зачастую использующихся для окисления пероксидом водорода – оксиды переходных металлов, металло-органические каркасы, полиоксометаллаты и т.д. При этом важно отметить, что в отличие от пероксида водорода водный раствор гипохлорита натрия обладает высокой щелочной средой, что способствует вымыванию активной фазы большинства катализаторов. Другой проблемой является протекание процесса окисления не через образование пероксокомплекса, а по радикальному маршруту. В случае гипохлорита натрия радикальный

маршрут крайне нежелателен из-за возможного образования побочных хлорорганических соединений, которые трудно отделить от углеводородной среды.

Указанные остающиеся проблемы обуславливают необходимость разработки новых стабильных в щелочной среде катализаторов, которые позволят проводить процесс окисления по пути образования пероксокомплексов, что в свою очередь должно способствовать повышению селективности процесса окисления.

3. Экспериментальная часть²

3.1. Реактивы и углеводородное сырье

Для синтеза катализаторов

Для приготовления катализаторов использовали реактивы квалификации «чистый для анализа» (ЧДА) и «химически чистый» (ХЧ):

- Тетра-н-бутиламмоний бромид (ТБАБ, [(C₄H₉)₄N]Br, Lancaster, 98 %)
- Додecilтриметиламмоний бромид (ДТМАБ, [C₁₂H₂₅(CH₃)₃N]Br, Aldrich, 99 %)
- Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ, [C₁₆H₃₃(CH₃)₃N]Br, Aldrich, 99 %)
- Гептамолибдат аммония (ГМА, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, РусХим, 98 %)
- Ортованадат аммония (ОВА, NH₄VO₃, ПраймКемикалсГрупп, 99 %)
- Паравольфрамат аммония (ПВА, (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O, РусХим, 99%)
- Оксид молибдена (MoO₃, 99,98 %)
- Оксид вольфрама (WO₃, 99,99 %)
- Силикагель марки АСКГ
- Углерод САВОТ Vulcan XC-72R

Модельные смеси и реактивы

Для приготовления модельных смесей использовали:

- Серосодержащие соединения: метилфенилсульфид (МФС, 98 %), бензотиофен (БТ, 98 %), дибензотиофен (ДБТ, 98 %), метилдибензотиофен (МДБТ, 98 %), диметилдибензотиофен (ДМДБТ, 98 %)

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

1. **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.**, Akopyan A.V. 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.**, Laronov V.I., Akopyan A.V., 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 ADUHR. Импакт-фактор **4,3** (JIF), 1,13 п.л., доля вклада 80%.
4. **Gevorgyan K.P.**, Anisimov A.V., Aghoyan A., Davtyan D., Akopyan A.V. 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%.

- Растворители: додекан (98 %), ацетонитрил (99 %), толуол (99,98 %), ксилол (99,2 %), декалин (98%), нафталин (99 %)

- Окислители: гипохлорит натрия (NaClO , 15 %), пероксид водорода (H_2O_2 , 50 %), трет-бутилгидропероксид (t-BuOOH , 70 %)

Исходное сырье и экстракция

Исследования проводили на:

- Прямой негидроочищенной дизельной фракции (содержание серы 10700 ppm, фракционный состав 220-350°C). Экстракцию продуктов окисления сернистых соединений из дизельной смеси осуществляли метиловым спиртом (CH_3OH , 99,5 %).

3.2. Аналитическое оборудование

Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

Анализ выполняли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с приставкой Multireflection NATR, использующей метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Измерения проводили с кристаллом ZnSe 45° при спектральном разрешении 4 см^{-1} .

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ

Элементный состав определяли на волнодисперсионном рентгеновском спектрометре Thermo ARL Perform'x Sequential XRF с рентгеновской трубкой мощностью 2.5 кВт. Пробоподготовку осуществляли прессованием образцов массой 200 мг в таблетки с использованием борной кислоты в качестве подложки.

Термогравиметрический анализ

ТГА проводили на анализаторе NETZSCH TG 209 F1 Libra, оборудованном универсальным держателем образцов с защитным экраном и прецизионным датчиком температуры. Температурную калибровку выполняли по высокочистым металлам (Ag , Al , Bi , In , Sn чистотой 99,99 %). Измерения проводили в открытых алундовых тиглях ($V = 85 \text{ мм}^3$) в потоке синтетического воздуха (20 мл/мин) в интервале 30-700 °C при скорости нагрева 10 °C/мин. Погрешность измерения массы не превышала 0,1%.

Рентгенофазовый анализ

Исследование проводили на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/max-RC с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$). Дифрактограммы регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 10$ - 120° с шагом $0,02^\circ$ и скоростью сканирования $2^\circ/\text{мин}$. Качественный фазовый анализ выполняли по методу корундового числа с использованием программы MDI JADE.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры КР регистрировали на спектрометре Horiba LabRAM HR Evolution. Возбуждение спектров осуществляли HeCd-лазером с длиной волны 633 нм. Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} .

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Спектры РФЭС получали на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия). Давление в аналитической камере поддерживали ниже 8×10^{-10} мбар, использовали алюминиевый анод (AlK α 1486,6 эВ).

Анализ пористой структуры

Текстурные характеристики определяли на анализаторе Micromeritics Gemini VII 2390 (V1.02t). Перед анализом образцы дегазировали при 120 °С в течение 12 часов под давлением 3×10^{-3} Па. Изотермы адсорбции-десорбции азота измеряли при 77 К. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ, суммарный объем пор - по модели БДХ.

Электронная микроскопия

ПЭМ-исследования проводили на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. СЭМ-анализ выполняли на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с детектором Oxford Instruments X-Max (80 мм^2).

Восстановление в водороде

ТПВ-анализ проводили на хемосорбном анализаторе Autosorb iQ. Образцы массой 200-300 мг прогревали в гелии при 400 °С, затем восстанавливали в 5 % H₂/N₂ при нагреве до 1030 °С со скоростью 15 °С/мин.

Газовая хроматография

Анализ выполняли на хроматографе «Кристалл-2000М» с капиллярной колонкой ZB1 (30 м × 0,32 мм) и ПИД-детектором. Условия анализа: газ-носитель - азот, начальная температура 100°С, программированный нагрев со скоростью 20 °С/мин (табл. 16 представлены времена удерживания компонентов модельной смеси и продуктов их окисления).

Таблица 16. Время удерживания исходных веществ и продуктов их окисление при анализе методом газовой хроматографии

Компонент	Состав	Время удерживания (t, мин)
Додекан	$C_{12}H_{26}$	7,03
Метилфенилсульфид	MeSPh	5,08
Метилфенилсульфон	MeS(O ₂)Ph	8,92
Бензотиофен	C_8H_6S	6,52
Сульфон бензотиофена	$C_8H_6SO_2$	11,57
Метилбензотиофен	C_9H_8S	8,23
Сульфон метилбензотиофена	$C_9H_8SO_2$	13,38
Дибензотиофен	$C_{12}H_8S$	14,92
Сульфон дибензотиофена	$C_{12}H_8SO_2$	26,09
Метилдибензотиофен	$C_{13}H_{10}S$	17,53
Сульфон метилдибензотиофена	$C_{13}H_{10}SO_2$	28,58
Диметилдибензотиофен	$C_{14}H_{12}S$	20,32
Сульфон диметилдибензотиофена	$C_{14}H_{12}SO_2$	31,65

ГХ-МС анализ

Исследования проводили на приборе Agilent 7890 В/5977 А с колонкой HP-5 MS (30 м x 0,25 мм, 0,25 мкм). Условия: гелий-носитель (1 см³/мин), температурная программа 40-290 °С, энергия ионизации 70 эВ.

Определение содержания серы

Общее содержание серы определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре АСЭ-2 в диапазоне 7-50000 ppm. Относительная погрешность определения скорости счета составляет ±0,5%.

УФ-видимая спектроскопия

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ в диапазоне 190-1100 нм с использованием кварцевых кювет (толщина слоя 10 мм).

3.3. Синтез катализаторов

3.3.1. Синтез жидкофазных амфифильных катализаторов

Синтез каталитической системы ТБА-ГМ $[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}$ осуществляли в соответствии с модифицированной методикой [172]. В предварительно приготовленный водный раствор тетра-н-бутиламмоний бромида (1,93 г, 0,006 моль в 200 мл дистиллированной воды) при постоянном перемешивании вводили по каплям раствор гептамолибдата аммония (2,452 г, 0,001 моль в 200 мл воды).

Полученную гетерогенную систему подвергали механическому перемешиванию в течение 4 часов. Образовавшийся продукт отделяли вакуумной фильтрацией через стеклянный фильтр с последующей промывкой дистиллированной водой (400 мл). Процесс сушки включал две стадии: первоначальное удаление влаги на роторном испарителе при 80 °С (12 часов) с последующей термической обработкой в сушильном шкафу при 120 °С в течение 24 часов. На рис. 40 представлена схема синтеза жидкофазного амфифильного катализатора на примере катализатора ТБА-ГМ. По аналогичной схеме синтезировали серию катализаторов, варьируя природу анионного компонента (ГМА) и структуру межфазного переносчика (ТБАБ).



Рисунок 40. Схема синтеза жидкофазных амфифильных катализаторов

3.3.2. Синтез гетерогенных катализаторов на основе оксидов переходных металлов

Модификацию силикагеля оксидами металлов проводили методом пропитки по влагоемкости. Количество нанесенных оксидов варьировали исходя из расчета, что содержание переходного металла в катализаторе составит от 1 до 10 масс.%. Для этого рассчитанное количество $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (0,0934 г (1%), 0,4973 г (5%), 1,0824 г (10%)) растворяли в 30 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляли 5 г силикагеля и упаривали на роторном испарителе сначала 2 часа при температуре 40 °С, затем при температуре 60 °С до полного удаления растворителя. Полученный силикагель с нанесенной солью металла сушили в следующем режиме: 80 °С – 4 часа, 90 °С – 4 часа, 100 °С – 4 часа, 110 °С – 4 часа. Формирование

оксидных фаз на поверхности носителя достигали путем термической обработки высушенных образцов при 550 °С в течение 5 часов. Каталитическая система на основе оксида молибдена на кремнеземной подложке обозначена в исследовании как Mo/SiO₂. Схема синтеза представлена на рис. 41.

Получение вольфрам- и ванадийсодержащих аналогов (W/SiO₂ и V/SiO₂) осуществляли по сходному протоколу, применяя в качестве прекурсоров паравольфрамат аммония (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O и метаванадат аммония NH₄VO₃ соответственно. С целью установления оптимальных параметров окисления ДБТ синтезировали серию из 9 катализаторов с вариацией содержания металлов (1, 5 и 10 мас.%). Расчетные количества прекурсоров для синтеза каталитических систем приведены в Таблице 17 [174].

Таблица 17. Расчет массы солей для синтеза катализаторов

ω(металла)	Масса соли, г		
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	(NH ₄) ₁₀ (H ₂ W ₁₂ O ₄₂)·4H ₂ O	NH ₄ VO ₃
1,0%	0,0934	0,0719	0,1169
5,0%	0,4973	0,3788	0,6305
10,0%	1,0824	0,8123	1,3980

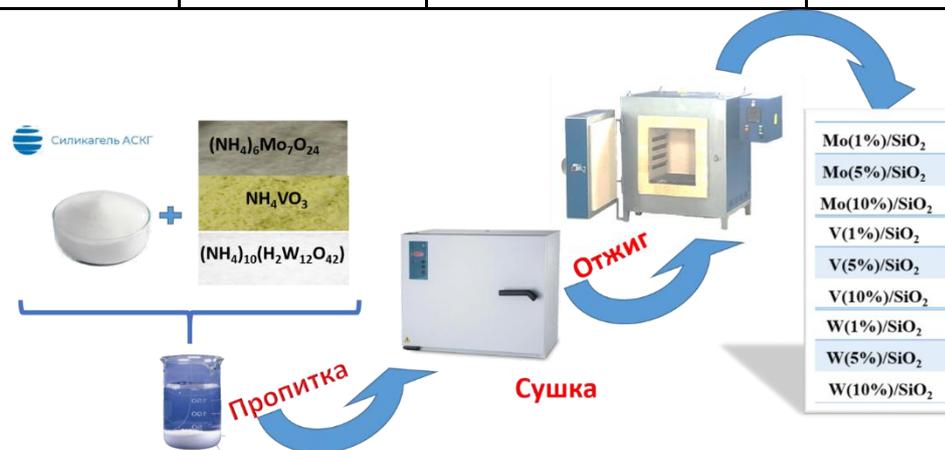
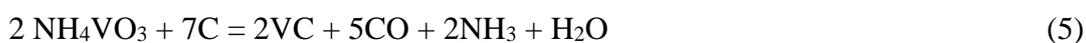


Рисунок 41. Схема синтеза гетерогенных катализаторов на основе оксидов переходных металлов (Mo, W, V)

3.3.3. Синтез катализаторов на основе карбидов

Синтез карбидов с применением микроволнового излучения

Синтез карбидов молибдена, вольфрама и ванадия проводили в соответствии с общими уравнениями (5-7), используя стехиометрическое соотношение исходных реагентов:



В качестве предшественников применяли высокочистый порошок метаванадата аммония (NH_4VO_3), оксиды молибдена или вольфрама и углерод (C). Порошки, взятые в стехиометрически рассчитанных массовых соотношениях, помещали в стеклянную колбу, где их перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 часа. Далее смесь дополнительно гомогенизировали в агатовой ступке в течение 20 минут.

Часть полученной смеси загружали в кварцевый проточный реактор, который предварительно продували азотом (N_2 , 99,99 %) в течение 15 минут для создания инертной атмосферы. Конструкция проточного реактора и особенности установки для микроволнового синтеза подробно описаны в работе [175]. Затем реактор в вертикальном положении помещали в микроволновую печь. Смесь облучали микроволновым излучением мощностью 900 Вт до достижения состояния накаливания, которое поддерживали в течение более 10 минут до полного завершения реакции. Температуру в зоне накаливания контролировали с помощью оптического пирометра (Dostman HT-1800) через специальное отверстие в задней стенке печи; её среднее значение составляло приблизительно 1100–1200 °С. На протяжении всего процесса синтеза через реактор поддерживали постоянный поток азота со скоростью 25 мл/мин.

Активация катализаторов

Активацию полученных катализаторов проводили в потоке воздуха при различных температурах (25, 50, 100 и 150 °С) с использованием масляной бани. Для этого U-образную трубку, заполненную карбидом ванадия (~0,5 г), подсоединяли к компрессору, подающему воздух. Масляную баню предварительно нагревали на магнитной мешалке до требуемой температуры активации, после чего в нее помещали трубку с катализатором. Процесс активации длился 3 часа. Общая схема синтеза катализатора представлена на рис. 42.

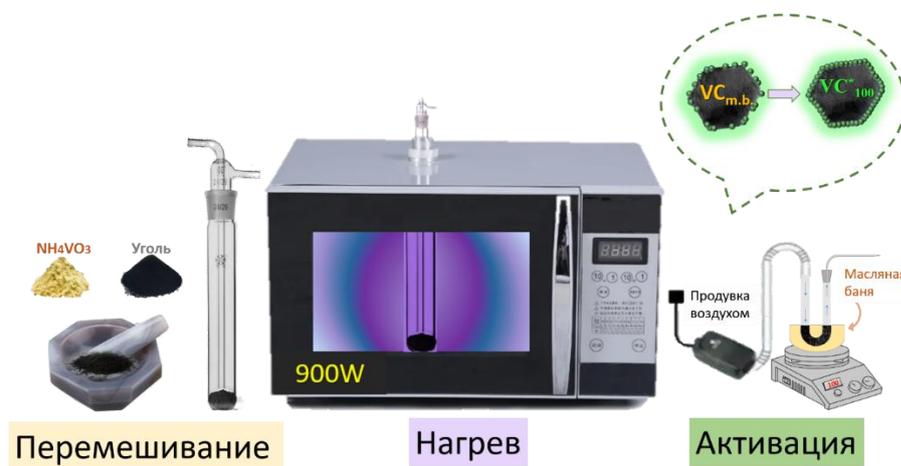


Рисунок 42. Механизм синтеза и активации катализатора карбида ванадия

Соответствующие образцы были обозначены как VC^*_{25} , VC^*_{50} , VC^*_{100} и VC^*_{150} . Таким образом, была получена серия катализаторов с различной степенью активации, а также исходные карбиды ванадия.

3.3.4. Методика приготовления модельных смесей

Серия модельных смесей серосодержащих соединений с общей концентрацией серы в диапазоне 100-8000 ppm была подготовлена в среде н-додекана. В исследовании использовали следующие модельные сероорганические соединения: метилфенилсульфид, бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ), 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ).

Методика подготовки конкурентной смеси

Модельную конкурентную смесь готовили растворением дибензотиофена и декалина в н-додекане. Концентрация серы, вносимой с дибензотиофеном, составляла 500 ppm, концентрация декалина также была 500 ppm. К данному раствору добавили рассчитанные объемы конкурентных реагентов: толуол (8,7 мкл), ксилол (8,5 мкл), декалин (8,4 мкл) и нафталин (0,0075 г). После тщательного перемешивания отобрали аликвоту объемом 5 мл из полученного гомогенного раствора. К отобранной пробе добавили катализатор (2 % от массы пробы) и 0,5 мл ацетонитрила (MeCN). Смесь перемешивали в течение 5 минут, после чего вводили окислитель в мольном соотношении O/S = 4 для инициации процесса окисления.

3.3.5. Методика окисления модельных смесей

Методика приготовления окислительно-каталитической смеси для амфифилных катализаторов

В реакционную колбу вместимостью 10 мл помещали 5 мл модельного топлива (раствор сероорганического соединения в н-додекане с общей концентрацией серы 500 ppm), катализатор массой 0,00375–0,075 г (0,1–2 мас.%), 23–230 мкл 15% водного раствора гипохлорита натрия (мольное соотношение O:S = 1:1–10:1) и 1–3 мл ацетонитрила. Процесс окисления проводили при комнатной температуре в течение 5 – 60 минут с влиянием скорости 600, 900 или 1200 об/мин. По завершении реакции разделение фаз осуществляли декантированием.

Методика приготовления окислительно-каталитической смеси для гетерогенных катализаторов на силикагеле

Модельные составы на основе БТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ с концентрацией серы 500 ppm готовили по аналогичной схеме. Для проведения окислительного процесса отбирали 5 мл модельной смеси, вводили расчетные количества гипохлорита натрия, катализатора и ацетонитрила. Реакцию осуществляли при постоянном перемешивании (1200 об/мин). Отбор проб для хроматографического анализа выполняли на 10-й, 20-й и 60-й минутах

Методика приготовления окислительно-каталитической смеси для гетерогенных катализаторов на основе карбида

Раствор с общим содержанием серы 500 ppm готовили растворением точных навесок БТ (0,314 г), ДБТ (0,431 г), 4-МДБТ (0,463 г) и 4,6-ДМДБТ (0,496 г) в 200 мл н-додекана. Процесс окислительной десульфуризации проводили при комнатной температуре. В склянку объемом 10 мл помещали 5 мл модельной смеси, добавляли катализатор (0,0375 мг, 1 мас.%) и 1 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение 5 минут при 1500 об/мин для достижения гомогенности, после чего вносили окислитель (186,25 мкл, мольное соотношение O : S = 8:1). Для определения кинетики процесса из реакционной смеси через определенные промежутки времени отбирали аликвоты объемом 300 мкл и анализировали остаточное содержание серы по уменьшению интенсивности пика субстрата на газовом хроматографе («Кристалл-2000 М»). Степень конверсии серосодержащих субстратов (ω , %) рассчитана по формуле 2 :

$$\omega = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

где C_0 – исходная концентрация серы, C_t – концентрация серы в конкретном времени t .

3.3.6. Методика проведения окислительного обессеривания реального сырья

Очистку дизельной фракции от сернистых соединений проводили по следующему протоколу: к 10 мл исследуемого топлива добавляли заданное количество гетерогенного катализатора (0,25 – 0,5 мас.%) и водного раствора гипохлорита натрия (мольное соотношение O/S = 2 – 10). Процесс окисления осуществляли при температуре 25 °С в течение 0,5 – 6 часов. В ходе эксперимента варьировали продолжительность реакции, количество окислителя и концентрацию катализатора.

Образовавшиеся продукты окисления (сульфоксиды и сульфоны) удаляли из реакционной смеси экстракцией метанолом с последующим центрифугированием для разделения топливной фазы и каталитической системы. Количественное определение остаточного содержания серы в очищенном дизельном топливе выполняли на анализаторе АСЭ-2.

4. Обсуждение результатов³

Несмотря на доминирование гидроочистки в нефтеперерабатывающей промышленности, помимо интенсивно развиваются исследования, направленные на создание альтернативных безводородных методов. Среди них окислительное обессеривание вызывает большой интерес, так как позволяет в мягких условиях получать топлива с низким содержанием серы. Нужно отметить, что ключевыми проблемами в реализации этого метода остаются высокая стоимость окислителей и недостаточная стабильность катализаторов.

С экономической точки зрения гипохлорит натрия является доступным и эффективным окислителем. Однако его использование осложняется высокой щелочностью реакционной среды, что негативно отражается на стабильности катализатора. В высокощелочной среде большинство каталитических систем, которые применяются в процессе окислительного обессеривания, быстро теряют активность вследствие выщелачивания соединения металла, разрушения носителя или необратимых структурных изменений. Это обуславливает потребность в создании новых катализаторов, устойчивых к щелочной среде.

Другой проблемой для широкого применения гипохлорита натрия является необходимость контроля маршрута протекания реакции с целью избежать образования радикалов и нежелательных побочных процессов. Использование соединений переходных металлов (Mo, W, V) в качестве активных центров катализатора обусловлено их способностью образовывать пероксокомплексы, которые играют ключевую роль в процессе окисления. Такой

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

1. **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 **Геворгян К.П.**, 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., **Геворгян К.П.**, Akopyan A.V. 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. **Геворгян К.П.**, Larionov V.I., Akopyan A.V., 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. **Геворгян К.П.**, Anisimov A.V., Aghoyan A., Davtyan D., Akopyan A.V. 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%.

путь реакции, исключая радикальные стадии, позволяет снизить нежелательное окисление углеводородной части топлив.

Следовательно, сочетание гипохлорита натрия и катализаторов на основе молибдена, вольфрама и ванадия открывает возможности для разработки селективного процесса обессеривания углеводородного сырья действием гипохлоритом натрия.

4.1. Жидкофазные амфифильные катализаторы

Гипохлорит натрия используется в виде водного раствора, тогда как серосодержащие субстраты находятся в неполярной органической фазе. Это приводит в свою очередь к ограничению массопереноса, когда процесс проходит только на границе раздела фаз. Поэтому для интенсификации окисления одним из основных подходов является применение амфифильных катализаторов, способных концентрироваться на границе раздела фаз. В работе предложен ряд новых жидкофазных катализаторов, содержащих агенты межфазного переноса в комбинации с солями переходных металлов – молибдена, вольфрама и ванадия. В качестве металл-содержащих компонентов применяли молибдат натрия, гептамолибдат аммония, фосфорномолибденовую кислоту, вольфрамат натрия, фосфорновольфрамную кислоту, ванадилсульфат и ванадат натрия. В роли агентов межфазного переноса использовали четвертичные аммониевые соли: хлорид тетраэтиламмония, бромид тетрабутиламмония, бромид додецилтриметиламмония, хлорид триметилоктадециламмония, хлорид тетрадодециламмония и бромид цетилтриметиламмония. В табл. 18 представлены название и состав синтезированных катализаторов, которые были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Таблица 18. Название и состав синтезированных амфифильных катализаторов

Название катализаторов	Состав катализаторов
ТБА-М	$[(C_4H_9)_4N]_2MoO_4$
ТБА-ГМ	$[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}$
ТБА-РМо	$[(C_4H_9)_4N]_3PMo_{12}O_{40}$
ТБА-РW	$[(C_4H_9)_4N]_3PW_{12}O_{40}$
ТЭА-ГМ	$[(C_2H_5)_4N]_6Mo_7O_{24}$
ДТМА-ГМ	$[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$
ЦТМА-ГМ	$[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$
ТМОА-ГМ	$[C_{18}H_{37}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$

4.1.1. Физико-химические исследования катализаторов

Элементный состав катализаторов определяли методом РФЛА, количественная оценка содержания металлов проводилась с использованием встроенного программного обеспечения для анализа многокомпонентных систем. Как видно из полученных данных, экспериментально определенные массовые доли металлов в синтезированных соединениях находятся в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными значениями (табл. 19). Наблюдаемые незначительные расхождения находятся в пределах, характерных для анализа сложных органическо-неорганических гибридных материалов методом РФЛА, и могут быть связаны с особенностями пробоподготовки и влиянием органической матрицы на аналитический сигнал. Совпадение экспериментальных и теоретических данных в рамках погрешности метода является подтверждением того, что реакции ионного обменного синтеза протекали количественно, а целевые катализаторы были получены с высокой степенью чистоты. Таким образом, результаты элементного анализа согласуются с предполагаемой структурой соединений и подтверждают эффективность использованного метода синтеза. Результаты РФЛА представлены в табл. 19.

Таблица 19. Количественное содержание металлов в синтезированных катализаторах

Катализатор	Теоретическое содержание металла, мас.%	Фактическое содержание металла согласно элементному анализу, мас.%
ТБА-М	14,88	14,56
ТБА-ГМ	26,75	26,47
ТБА-РМо	45,16	43,98
ТБА-РW	61,20	60,76
ТЭА-ГМ	36,56	35,00
ДТМА-ГМ	27,68	27,20
ЦТМА-ГМ	24,31	23,97
ТМОА-ГМ	22,92	22,05

Исходные реагенты и синтезированные катализаторы были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. В спектрах исходных аммониевых солей – бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) и бромид додецилтриметиламмония (ДТМАБ) – наблюдаются характерные полосы поглощения, соответствующие колебаниям органического катиона, например, для ТБАБ ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}^+$), идентифицированы все основные сигналы: в области валентных колебаний связей С-Н в спектре зарегистрированы интенсивные полосы при 2961 см^{-1} и 2860 см^{-1} , которые отнесены [176] к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей С-Н в

метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) группах соответственно. Эти полосы подтверждают наличие алкильных заместителей в молекуле, область деформационных колебаний связей С-Н находится в диапазоне $1350\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

Сигнал при 1472 см^{-1} интерпретирован как деформационные колебания метиленовых групп, однако он также включает вклад асимметричных деформационных колебаний метильных групп. Дополнительно в этой спектральной области наблюдается чёткая полоса при 1374 см^{-1} , которая характерна для симметричных деформационных колебаний связей С-Н в метильных группах ($-\text{CH}_3$). Наличие этой пары полос (~ 1470 и $\sim 1375\text{ см}^{-1}$) является стандартным для спектров соединений с алкильными цепями. Характеристические полосы поглощения ($700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$), а также многочисленные полосы в области $1241, 1168, 1108, 1064$ и 1035 см^{-1} , обусловлены сложным набором колебаний углеродного скелета, а именно: валентными колебаниями связей С-С, а также вращательными и крутильными колебаниями метиленовых групп. Группа сигналов в области $880\text{--}924\text{ см}^{-1}$ и сигнал при 739 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям углеродного скелета катиона тетрабутиламмония. В частности, полоса при 739 см^{-1} является высокохарактерной для маятниковых колебаний метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$)_n и проявляется в спектрах соединений, содержащих линейные алкильные цепи из четырёх и более атомов углерода, что точно соответствует структуре тетра-н-бутиламмониевого катиона [176].

На Рис. 43(а, б) представлены полосы поглощения, соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей С-Н в метильных группах при 2961 и 2860 см^{-1} для ТБАБ, и при 2919 и 2851 см^{-1} для ДТМАБ соответственно. Полосы при 1472 см^{-1} и 1467 см^{-1} отнесены к деформационным колебаниям метиленовых групп; данные сигналы сохраняются в спектрах полученных катализаторов. В спектре гептамолибдата аммония регистрируется полоса при 906 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний мостиковой связи Мо-О-Мо, полоса при 822 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям связи Мо-О, а также полоса при 774 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи Мо-О [177]. Наличие катиона аммония в структуре подтверждается характерными полосами поглощения в ИК-спектре: деформационные колебания связи N-H проявляются в виде пика при 1386 см^{-1} , а валентные колебания N-H наблюдаются как широкая полоса средней интенсивности в области $3150\text{--}3030\text{ см}^{-1}$ [178]. Полоса тетрабутиламмониевого катиона ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}^+]$) находится при 2963 см^{-1} , также в ИК спектре присутствуют полосы, соответствующие асимметричным валентным колебаниям связей С-Н в метильных группах ($-\text{CH}_3$) при 2939 см^{-1} ; асимметричным валентным колебаниям связей С-Н в метиленовых группах ($-\text{CH}_2-$) при 2872 см^{-1} ; симметричным валентным колебаниям связей С-Н в метильных группах ($-\text{CH}_3$), при 1484 и 1462 см^{-1} ; асимметричным деформационным колебаниям (ножницеобразные) связей С-Н в метиленовых группах ($-\text{CH}_2-$), а также вкладу асимметричных деформационных колебаний метильных групп ($-\text{CH}_3$) при 1381 см^{-1} .

Для полос гептамолибдат-аниона ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) характерна область валентных колебаний Мо-О ($700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$). Эта группа полос является областью "отпечатков пальцев" полиоксимолибдатного аниона и доказывает его сохранение в структуре катализатора: дублет/триплет полос при $947, 918, 903\text{ см}^{-1}$ характерен для валентных колебаний мостиковых связей Мо-О-Мо, различие в энергиях связей в полианионе приводит к расщеплению этого сигнала. Полоса при 851 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей Мо=О, полоса при 799 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей Мо-О. Низкочастотная область ($< 700\text{ см}^{-1}$): $659, 563\text{ см}^{-1}$: соответствует деформационным колебаниям каркаса полианиона, а именно деформационным колебаниям связей О-Мо-О и Мо-О-Мо. Их наличие дополнительно подтверждает сложную пространственную структуру молибдатного аниона. В ИК-спектре синтезированного катализатора присутствуют характерные области как для органического катиона ($2963\text{--}1381\text{ см}^{-1}$), так для неорганического аниона ($947\text{--}563\text{ см}^{-1}$), что и является неопровержимым доказательством успешного синтеза целевого соединения – тетрабутиламмониевой соли гептамолибдата. Сдвиги и некоторое изменение профиля полос молибдата по сравнению с исходным гептамолибдатом аммония (например, расщепление полосы Мо-О-Мо) являются ожидаемыми и подтверждают изменение кристаллического окружения аниона и образование новой ионной пары.

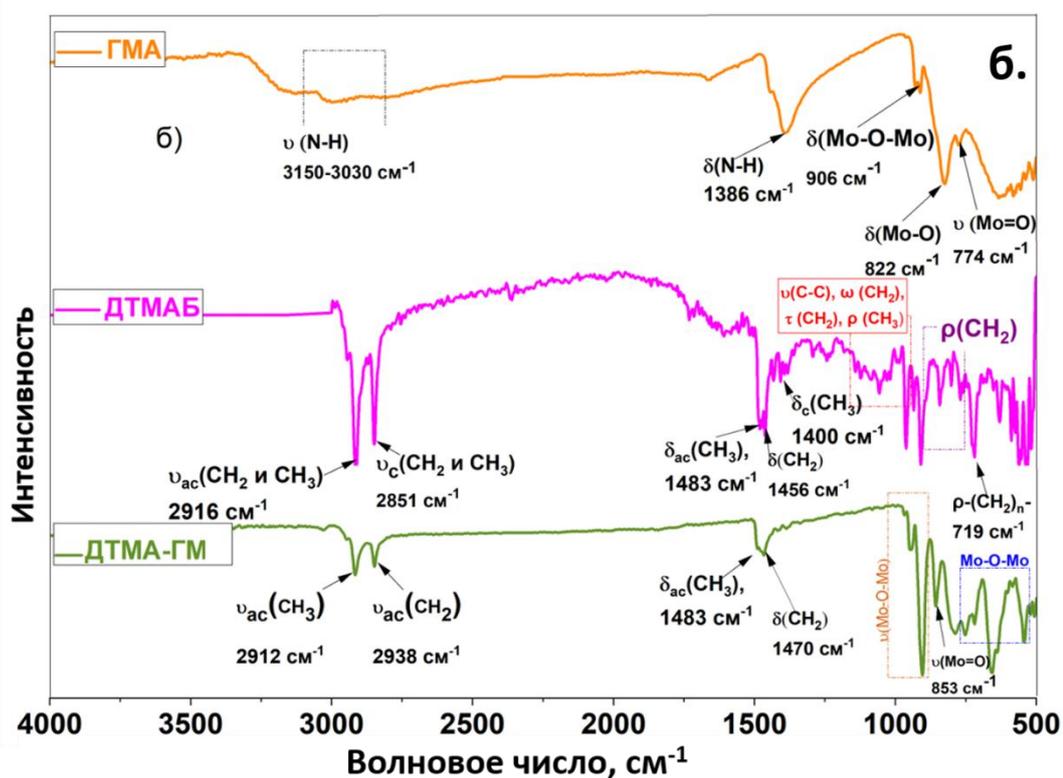
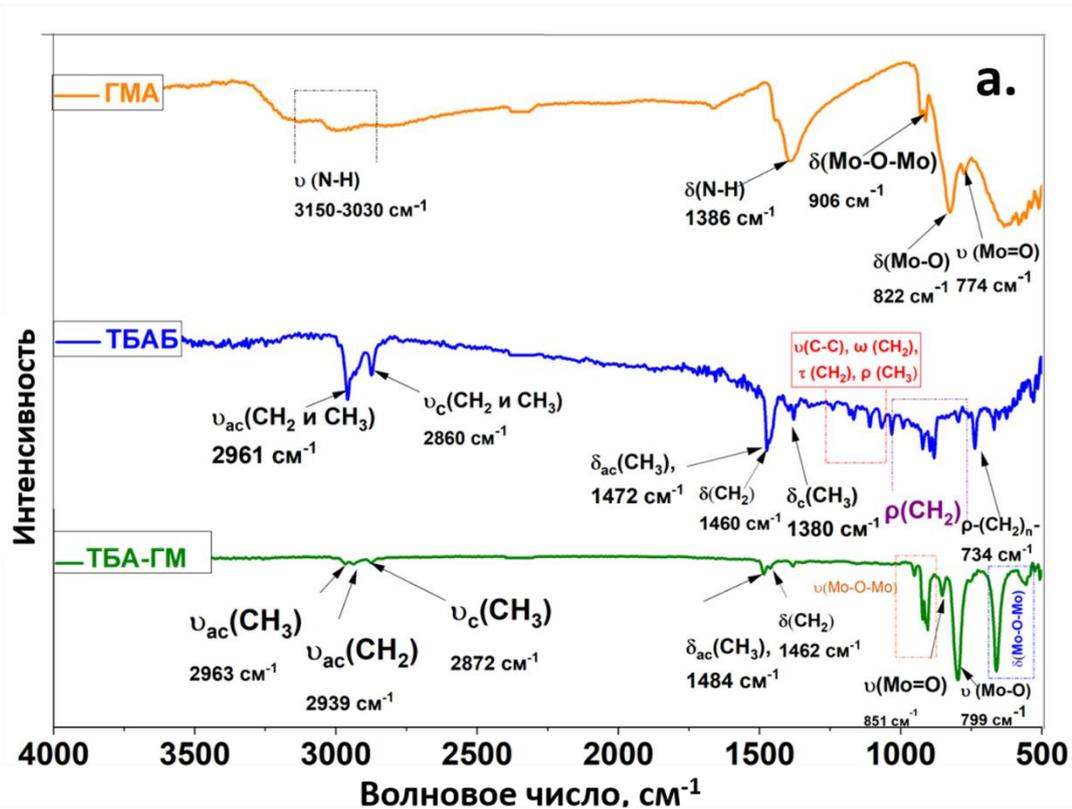


Рисунок 43. ИК-спектры синтезированных образцов. а) ТБА-ГМ, б) ДТМА-ГМ и исходных реагентов.

Для двух наиболее активных образцов (ТБА-ГМ, ДТМА-ГМ) дополнительно был проведен термогравиметрический анализ. Образец ТБА-ГМ (рис. 44(а)) демонстрирует стабильность до температуры примерно 240 °С, при которой наблюдается незначительная потеря

массы – всего 0,03 %, связанная, вероятно, с удалением адсорбированной влаги или остаточных примесей растворителей. Основной процесс разложения происходит при температуре около 415 °С с существенной потерей массы приблизительно 54,12 %. При дальнейшем нагреве до 500 °С отмечаются дополнительные незначительные потери массы в диапазоне от 0,01 % до 0,09 %, что может быть обусловлено медленным догоранием углеродистого остатка или продолжением деградации неорганической компоненты. После завершения этих процессов образуется стабильный остаток.

Кривая для катализатора ДТМА-ГМ, отображенная на рис. 44(б), демонстрирует более сложную трехстадийную картину термического разложения. Начальная стадия при 175 °С характеризуется минимальной потерей массы 0,09 %, соответствующей удалению влаги. При температуре 245 °С наблюдается более заметная потеря массы 1,59 %, что свидетельствует о начале деструкции материала. Основная стадия разложения происходит при 480 °С с резкой потерей массы 58,76 %, соответствующей разложению основной органической части. После этой стадии масса образца стабилизируется с незначительным изменением массы 0,01 %, свидетельствующем образовании стабильного остатка – в условиях окисления в атмосфере воздуха конечным продуктом термического разложения является преимущественно триоксид молибдена (MoO_3).

Сравнительный анализ кривых выявил существенные различия в термическом поведении образцов. Второй образец ДТМА-ГМ начинает заметно разлагаться при более низкой температуре – 245 °С – по сравнению с первым образцом, что свидетельствует о его меньшей термической стабильности на ранних стадиях нагрева. Однако основная стадия разложения у второго образца происходит при более высокой температуре 480 °С против 415 °С у первого образца и сопровождаются при этом большей потерей массы. Учитывая, что конечным продуктом сгорания является триоксид молибдена, можно оценить содержание молибдена в составе катализатора. Рассчитанная на основе данных ТГА массовая доля молибдена составляет 26,1 % и 26,4 % для катализаторов ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ соответственно, что хорошо согласуется с результатами элементного анализа. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о полном протекании реакции обмена при синтезе данных катализаторов.

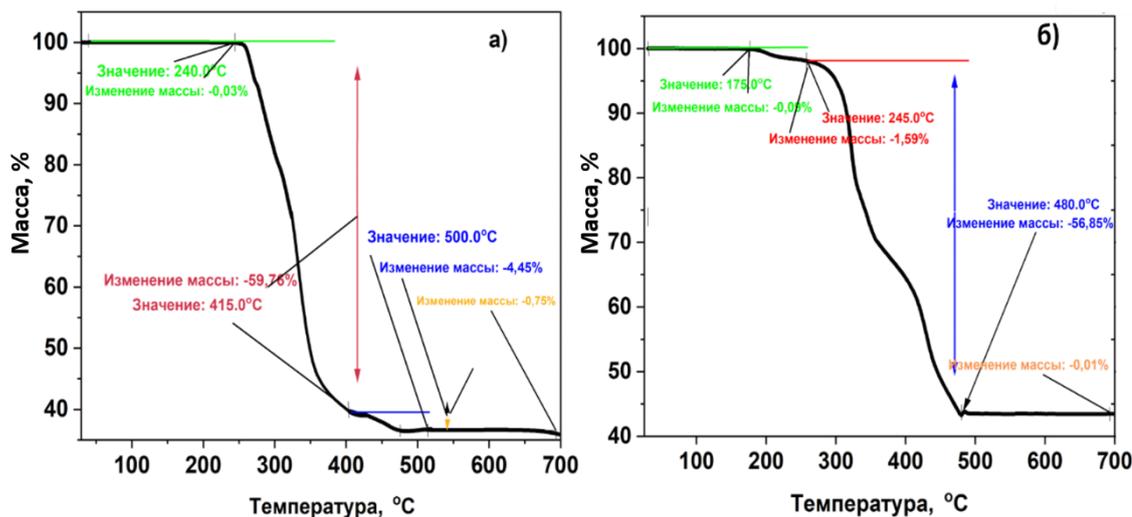


Рисунок 44. Термогравиметрический анализ а) ТБА-ГМ, б) ДТМА-ГМ катализаторов

4.1.2. Окисление модельной смеси

В качестве модельной смеси был выбран раствор дибензотиофена в додекане с исходным содержанием серы 500 ppm. Выбор такого субстрата обоснован тем, что ДБТ и его алкилпроизводные (например, 4,6-диметилдибензотиофен) считаются наиболее устойчивыми соединениями при проведении традиционной гидроочистки. Успешное окисление ДБТ дает основание предполагать высокую эффективность процесса окисления и для других классов серосодержащих соединений нефтяного происхождения. Выбор додекана в качестве растворителя связан с его высокой температурой кипения (~215°C), а также химической инертностью. Концентрация серы равная 500 ppm является типичным содержанием, при котором проводятся аналогичные процессы окисления модельных растворов ДБТ. Это позволяет сравнивать полученные результаты с известными в литературе аналогами.

В качестве окислителя в данном исследовании выбран гипохлорит натрия (NaOCl) с концентрацией 15%, марки "А" (чистый для аналитических работ). Этот выбор обусловлен его сильными окислительными свойствами, коммерческой доступностью и относительной безопасностью в обращении по сравнению с пероксидом водорода в высоких концентрациях. В процессе окисления применяли ацетонитрил, выполняющий две функции: экстрагент полярных кислородсодержащих продуктов и стабилизатор катализатора путем предотвращения агрегации его частиц в водной фазе, содержащей гипохлорит-ионы.

На первом этапе сравнивали активность синтезированных катализаторов в выбранных стандартных условиях при комнатной температуре (табл. 20).

Таблица 20. Сравнение эффективности синтезированных амфифильных. Условия окисления: Условия окисления: O:S = 4:1 (мольн.), w (кат.) = 0,5%, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1200 об/мин, 25°C, 10 мин

Название катализаторов	Состав катализаторов	Содержание Мо	Конверсия ДБТ
ТБА-М	$[(C_4H_9)_4N]_2MoO_4$	14,56	45
ТБА-ГМ	$[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}$	26,47	100
ТБА-РМо	$[(C_4H_9)_4N]_3PMo_{12}O_{40}$	43,98	100
ТБА-РW	$[(C_4H_9)_4N]_3PW_{12}O_{40}$	60,76	100
ТЭА-ГМ	$[(C_2H_5)_4N]_6Mo_7O_{24}$	35,00	56
ДТМА-ГМ	$[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$	27,20	60
ЦТМА-ГМ	$[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$	23,97	53
ТМОА-ГМ	$[C_{18}H_{37}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$	22,05	45

Исходя из данных в табл. 20 можно сделать следующие выводы о влиянии состава и структуры амфифильных катализаторов на их эффективности в окислительном обессеривании ДБТ. В случае катализаторов, которые в составе содержат гетерополианион, достигается 100% конверсия ДБТ, что может быть связано как с высоким содержанием молибдена, так и с высокой активностью самого гетерополианиона. Наименьшая конверсия ДБТ – 45%, достигается в присутствии катализатора ТБА-М, содержащего молибдат-ион, что может быть связано как с низкой стабильностью пероксокомплексов молибдата, так и с низким содержанием металла. Природа катиона также сильно влияет на конверсию ДБТ: если рассматривать одинаковый анион гептамолибдата, то наблюдается падение активности при переходе от тетрабутиламмония к тетраэтиламмонiu, несмотря на повышение содержания металла, что в свою очередь демонстрирует важную роль гидрофобности органической части: более гидрофобный катион эффективнее концентрирует катализатор на границе раздела фаз. В тоже время при увеличении длины алкильной цепи наблюдается последовательное снижение активности в ряду ТБА-ГМ (100%) > ДТМА-ГМ (60%) > ЦТМА-ГМ(53%) > ТМОА-ГМ (45%), что свидетельствует о более высокой эффективности использования тетразамещенных катионов четвертичного аммония по сравнению с катионами, содержащими три метильные группы и одну длинную алкильную цепь. Исходя из этих результатов можно отметить, что общее содержание металла не является решающим фактором, важное значение имеет природа активного центра – молибденсодержащего аниона, а также фазовое поведение катализатора, определяемое катионом. Учитывая высокую доступность гептамолибдат – аниона по сравнению с

фосфорномолибдатом, в дальнейшей работе использовали катализаторы, содержащие в качестве аниона именно гептамолибдат.

Для дифференциальной оценки влияния катионных и анионных составляющих на каталитическую активность выполнены сравнительные испытания как с индивидуальными компонентами - ТБАБ, ДТМАБ и гептамолибдатом аммония, а также смесью ТБАБ+ГМА и ДТМАБ+ГМА и синтезированными катализаторами (рис. 45). В первую очередь была оценена конверсия ДБТ только гипохлоритом натрия без катализатора, которая за час составила 24%. Этот результат свидетельствует о том, что некаталитическое окисление протекает медленно и неэффективно из-за фазовых ограничений, при этом добавление растворителя ацетонитрила в реакционную смесь не улучшает получаемые результаты. Таким образом, один гипохлорит натрия при комнатной температуре достаточно медленно окисляет гетероатомные серосодержащие субстраты. Добавление индивидуальных катионных компонентов катализаторов ТБАБ и ДТМАБ приводит не к увеличению, а к снижению конверсии ДБТ (погрешность 3%) по сравнению с системой без катализатора, что скорее всего связано с конкурентной окислительной реакцией бромид-ионов гипохлоритом натрия [179]. Гептамолибдат аммония хоть и содержит активный центр, но тоже не позволяет достигать высоких конверсий, что свидетельствует о важности применения амфифильных катализаторов.

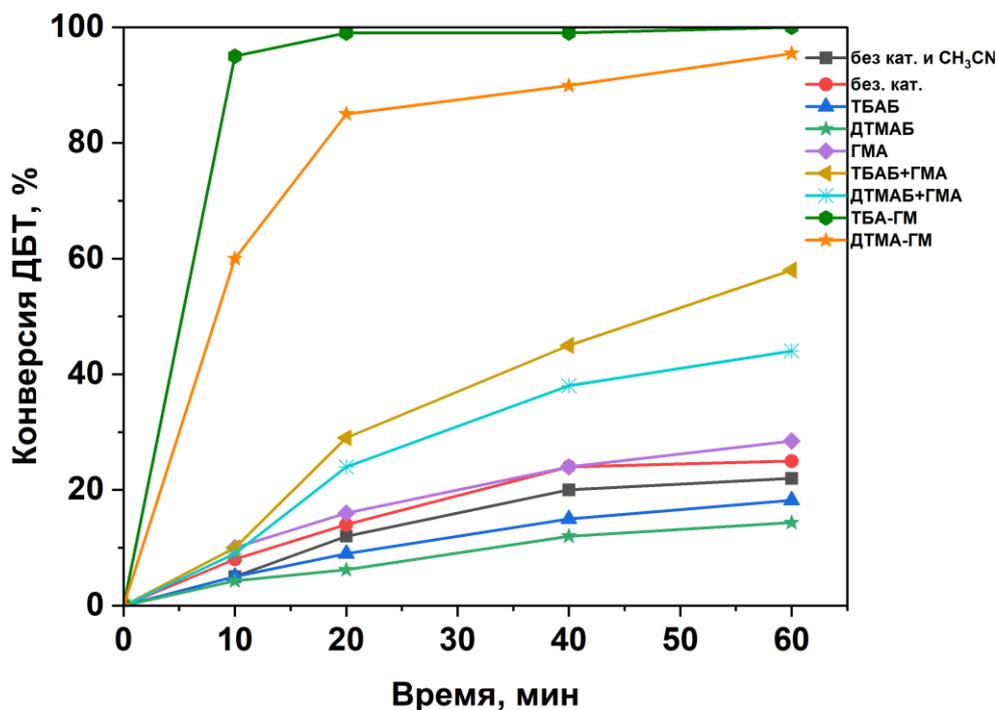


Рисунок 45. Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: O:S = 4:1 (мольн.), w (кат.) = 0,5%, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1200 об/мин, 25°C

При рассмотрении физических смесей компонентов ТБАБ+ГМА и ДТМАБ+ГМА в качестве катализаторов, конверсия ДБТ увеличивается по сравнению с холостыми экспериментами без катализатора, это доказывает что катион аммония начинает выполнять роль переносчика молибден-аниона в органическую фазу, однако активность системы все еще ограничена по сравнению с синтезированными катализаторами. Это может быть связано с тем, что физическая смесь катионов и анионов с трудом образует амфифильный катализатор, вероятно, из-за сольватации растворителем, из-за чего только небольшая часть молибдена концентрируется на границе раздела фаз.

Заранее синтезированные катализаторы, в которых гептамолибдат-анион ковалентно связан с катионом аммония, демонстрируют высокую активность, это указывает на мощный синергизм между катионом и анионом. Катион тетрабутиламмония является более эффективным агентом переноса, чем катион ДТМА для данной реакции. Это может быть связано с лучшей гидрофобностью, и оптимальным балансом гидрофобности/гидрофильности.

Для наиболее перспективного катализатора ТБА-ГМ было выполнено детальное исследование влияния параметров процесса. Реакционная система представляла собой многофазную среду, состоящую из углеводородной фазы (модельное топливо), полярной фазы (ацетонитрил с водным раствором гипохлорита натрия) и катализатора. Кинетические исследования зависимости степени превращения от скорости перемешивания (Рис. 46) показали,

что процесс протекает в диффузионной области в диапазоне 600-900 об/мин. Наилучшее диспергирование каталитической системы достигалось при скорости вращения 1200 об/мин.

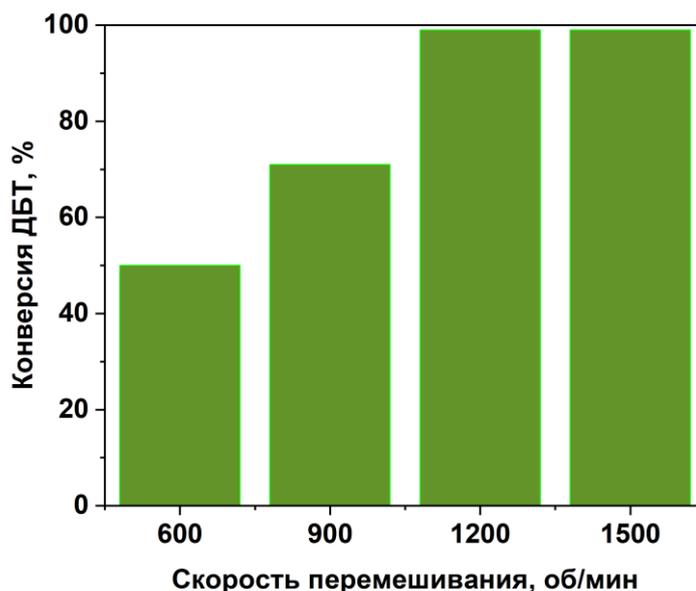


Рисунок 46. Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: O:S = 4:1 (мольн.), w (кат.) = 0,5%, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1200 об/мин, 10 мин, 25°C

Анализ влияния концентрации катализатора (рис. 47) выявил, что уменьшение его содержания до 0,3 и 0,1 мас.% вызывает значительное снижение конверсии (до 30 % за 10 минут). Повышение концентрации каталитической системы до 0,5-1,0 мас.% позволяет достичь полного превращения субстрата за аналогичное время. Дальнейший рост загрузки катализатора до 1,5 мас.% не приводит к увеличению эффективности процесса, что свидетельствует о достижении оптимальных условий.

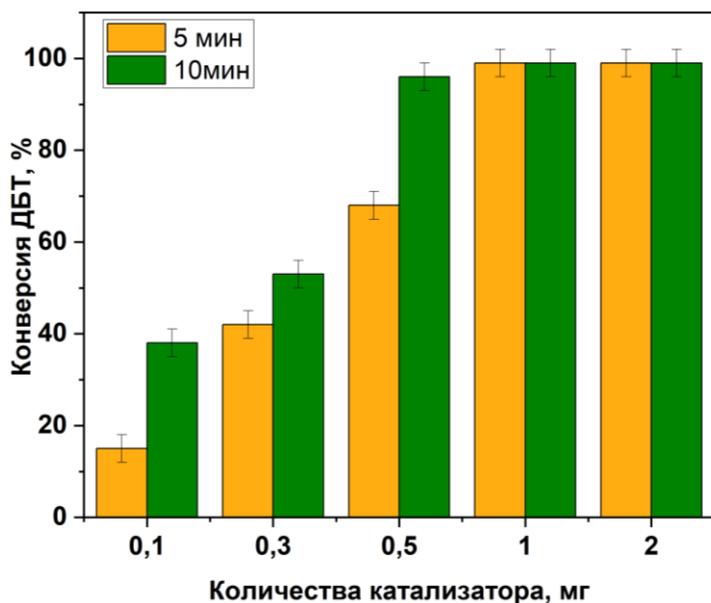


Рисунок 47. Влияние количества катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: катализатор ТБА-ГМ O:S = 4:1, CH₃CN 1 мл, 25 °С

На рис. 48 представлены данные экстремального характера зависимости степени превращения ДБТ от количества гипохлорита натрия с максимальной эффективностью при мольном соотношении окислитель:сера 4:1. Снижение конверсии ДБТ при уменьшении количества окислителя объясняется уменьшением скорости реакции вследствие снижения концентрации реагента. При этом превышение оптимального соотношения O:S также приводит к снижению эффективности процесса, что может быть связано как с побочными реакциями разложения избыточного гипохлорита, так и с агрегацией части катализатора в избытке водной фазы.

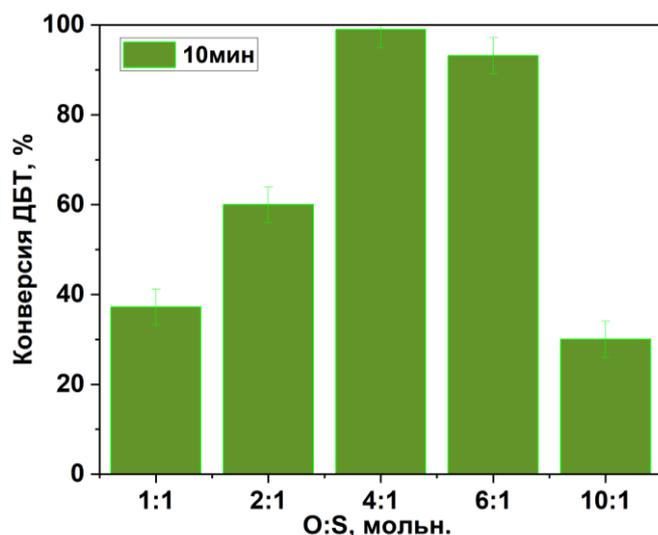


Рисунок 48. Влияние количества окислителя на конверсию ДБТ. Условия окисления: катализатор ТБА-ГМ, w (ТБА-ГМ) = 0,5 %, CH₃CN 1 мл, 25 °С

Проведенные исследования выявили важную роль ацетонитрила в поддержании каталитической активности. В отсутствие данного растворителя наблюдается интенсивная агрегация

каталитических частиц, что приводит к значительному снижению конверсии ДБТ. Однако увеличение объема ацетонитрила свыше 1 мл также снижает эффективность процесса, что, по-видимому, обусловлено разбавлением окислителя и уменьшением его концентрации в реакционной среде (рис. 49).

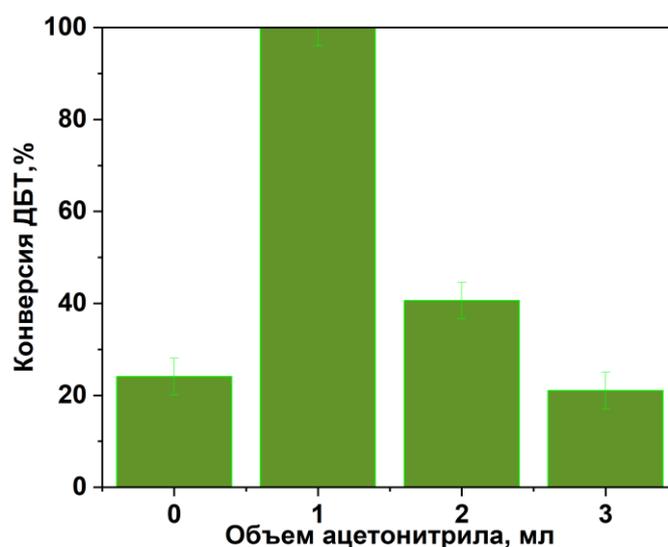


Рисунок 49. Влияние количества ацетонитрила на конверсии ДБТ. Условия окисления: O:S = 4:1, w (ТБА-ГМ) = 0,5%, 10 мин, 25 °С

Сравнительный анализ окисления различных сероорганических соединений (рис. 50) показал, что синтезированный катализатор эффективно окисляет стерически затрудненные алкилзамещенные производные ДБТ. Наименьшая степень превращения в стандартных условиях зафиксирована для бензотиофена, что связано с пониженной электронной плотностью на атоме серы в его молекуле и согласуется с литературными данными [180]. Для достижения приемлемой конверсии бензотиофена перспективным представляется проведение процесса при повышенных температурах и увеличенной продолжительности реакции.

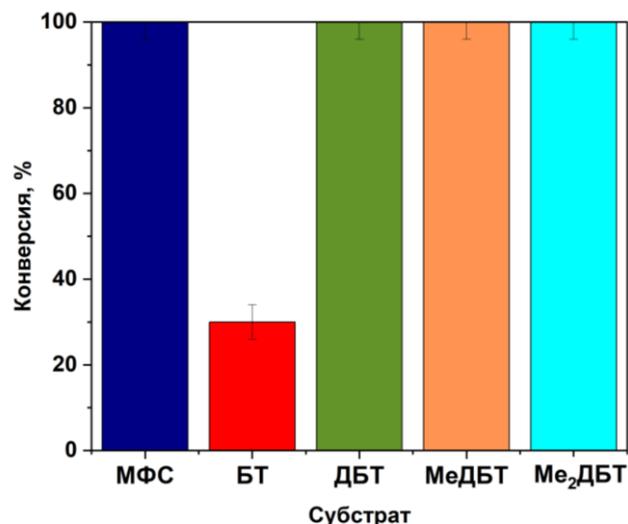


Рисунок 50. Сравнительное исследование реакционной способности сероорганических соединений. Условия окисления $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0,5\%$, $\text{O:S} = 4:1$, CH_3CN 1 мл, 10 мин, 25°C

Изучение возможности повторного использования катализатора выполняли путем последовательного проведения отдельных циклов окисления. После завершения каждой стадии модельную смесь удаляли, а к каталитической суспензии в ацетонитриле добавляли свежие порции раствора гипохлорита натрия и новой порции субстрата. Полученные данные свидетельствуют о сохранении каталитической активности в течение четырех последовательных циклов без существенного снижения эффективности процесса (рис. 51).

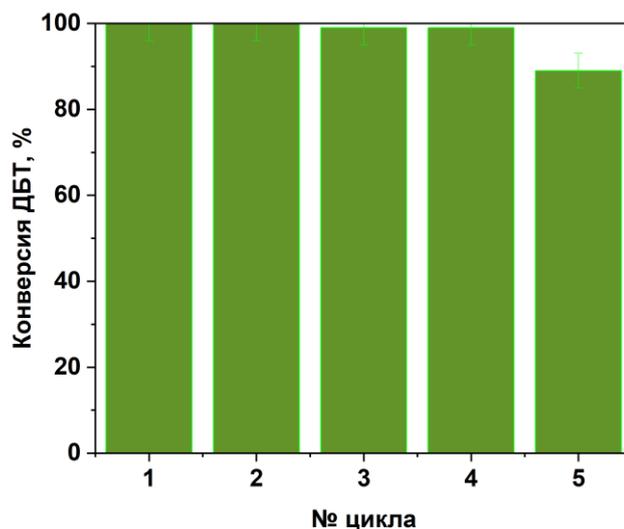


Рисунок 51. Повторное использование катализатора. Условия окисления: Условия окисления $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0,5\%$, $\text{O:S} = 4:1$, CH_3CN 1 мл, 10 мин, 25°C

В оптимальных условиях процесса (мольное соотношение $\text{O:S} = 4:1$, массовая доля катализатора $\text{ТБА-ГМ} = 0,5\%$, объем ацетонитрила = 1 мл, время реакции = 10 мин) было исследовано окисление ДБТ в конкурентной среде. С этой целью были приготовлены модельные

растворы, содержащие 500 ppm толуола, ксилола, нафталина или декалина в стандартной модельной смеси ДБТ в н-додекане.

Таблица 21. Окисление конкурентных углеводородных соединений. Условия окисления: w (ТБА-ГМ) = 0,5%, O:S=4, CH₃CN 1мл, 10 мин, 25 °С

Субстрат	Конверсия, %	
	Без катализатора	В присутствии катализатора
Толуол	2	3
Ксилол	1	1
Нафталин	2	2
Декалин	4	5

Полученные результаты демонстрируют высокую селективность процесса окислительного обессеривания. В выбранных условиях не наблюдалось существенного окисления ароматических и нафтеновых углеводородов (табл. 21), что подтверждает избирательное действие каталитической системы именно на серосодержащие соединения.

Хроматографический анализ продуктов реакции показал исключительно образование кислородсодержащих соединений (сульфоксидов и сульфонов). Важным результатом является отсутствие в продуктах реакции хлорорганических соединений, что свидетельствует о высокой селективности процесса окисления гипохлоритом натрия в присутствии катализатора ТБА-ГМ и исключает нежелательные реакции хлорирования углеводородного сырья.

Таким образом, синтезированы катализаторы на основе амфифильных молибденсодержащих катализаторов. Состав и структура подтверждены комплексом методов анализа (элементный анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ). Продемонстрирована высокая эффективность полученного катализатора (ТБА-ГМ) в окислении серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в мягких условиях (комнатная температура). Показано, что каталитическая активность обусловлена синергетическим эффектом: гептамолибдат-анион выступает в качестве активного центра, а аммонийный катион выполняет роль фазового переносчика. Определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальную его эффективность. Для достижения 100% конверсии дибензотиофена (ДБТ) необходимо 1 мас.% катализатора, мольное соотношение окислитель : сера 4:1, объем ацетонитрила 1 мл и скорость перемешивания 1200 об/мин. Процесс характеризуется исключительно высокой скоростью – полное окисление ДБТ достигается в течение 5 минут. Представленные амфифильные молибденсодержащие проявляют высокую активность, однако

их сложно применять на практике ввиду проблем с выделением и регенерацией, исходя из этого в дальнейшей работе использовали гетерогенные катализаторы [181].

4.2. Гетерогенные катализаторы на основе оксидов переходных металлов

Амфифильные жидкофазные молибденсодержащие катализаторы продемонстрировали высокую активность в процессе окисления модельных смесей, содержащих сероорганические субстраты. Вместе с тем проблемы с выделением катализатора из реакционной среды и его последующей регенерации создают препятствия для их применения на практике. В связи с этим, дальнейшие исследования были направлены на синтез и изучение гетерогенных катализаторов, лишённых указанных недостатков. Выбор активных компонентов для гетерогенной системы был обусловлен их известной способностью формировать *in situ* высокоактивные пероксокомплексы в окислительных условиях, что является желательным в процессе обессеривания. В качестве таких компонентов были выбраны оксиды молибдена, вольфрама и ванадия. Для выбора носителя важно было учитывать химическую и механическую стабильность носителя в присутствии высокощелочной среды гипохлорита натрия. Среди коммерчески доступных носителей данным требованиям удовлетворяет силикагель. Этот носитель является промышленно доступным, обладает развитой удельной поверхностью, необходимой для диспергирования активных компонентов, и демонстрирует высокую стабильность в агрессивных щелочных средах. Нанесение активных фаз – оксидов молибдена, вольфрама и ванадия – осуществлялось классическим методом пропитки носителя растворами соответствующих солей с последующей стадией термообработки для формирования целевых оксидных соединений.

4.2.1. Физико-химические исследования катализаторов

Количественное содержание металлов в синтезированных катализаторах устанавливали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Согласно результатам элементного анализа (по РФЛА) (табл. 22), экспериментально определенные массовые доли металлов демонстрируют удовлетворительное соответствие с расчетными значениями, что подтверждает успешное осаждение заданного количества активной фазы на поверхности носителя.

Таблица 22. Расчетные и фактические значения содержания металла в катализаторах

Название катализатора	Массовая доля металла (расчет), %	Массовая доля металла (анализ), %		
		Mo	W	V
Me(1 %)/SiO ₂	1,0	0,95	0,92	0,97
Me(5 %)/SiO ₂	5,0	4,93	4,92	4,97
Me(10 %)/SiO ₂	10,0	9,87	9,95	10,0
Me(10 %)/SiO ₂ (регенерированный 5 циклов)	10,0	3,71	-	9,62

Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота является ключевым для понимания текстуры полученных каталитических систем. Наличие петли гистерезиса IV типа (характерной для мезопористых материалов) в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.6-1.0$, действительно, указывает на хорошо развитую мезо- и макропористую структуру всех синтезированных образцов аналогично носителю (рис. 52). На основании данных, представленных в Табл. 23, можно утверждать что для всех катализаторов сохраняется высокая удельная площадь поверхности.

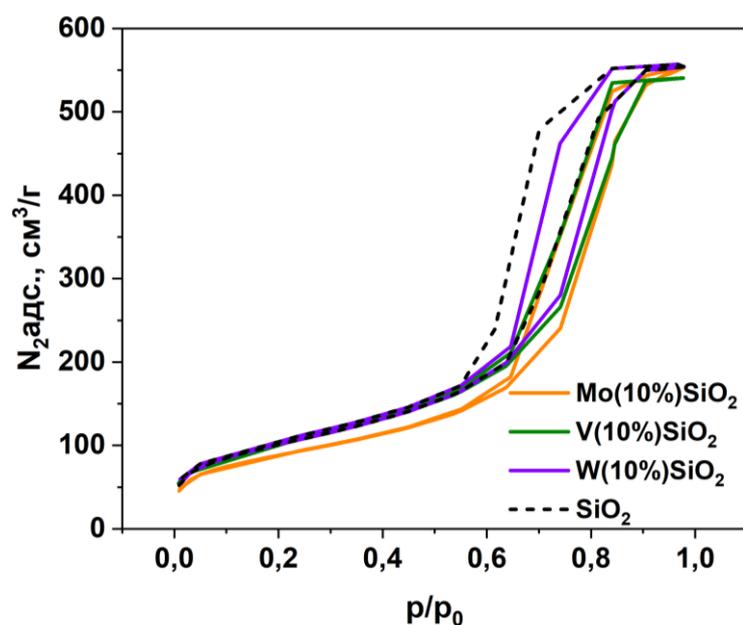


Рисунок 52. Изотермы адсорбции и десорбции азота для катализаторов и для силикагеля

Для образца V(10%)/SiO₂ значительное более резкое снижение удельной поверхности (до 316 м²/г) на фоне сохранения объема пор и увеличения среднего размера пор по сравнению с другими металлами может быть связано с частичной блокировкой пор оксидом ванадия.

Таблица 23. Характеристики текстуры синтезированных катализаторов

Катализатор	Площадь поверхности БЭТ (м ² /г)	Объём пор (см ³ /г)	Размер пор (Å)
Носитель (SiO ₂)	365	1,12	122
1% Mo/SiO ₂	365	0,89	118
1% V/SiO ₂	364	0,9	120
1% W/SiO ₂	365	0,96	110
5% Mo/SiO ₂	363	0,87	102
5% V/SiO ₂	363	0,87	116
5% W/SiO ₂	364	0,88	99
10% Mo/SiO ₂	361	0,85	92
10% V/SiO ₂	316	0,86	107
10% W/SiO ₂	362	0,84	94

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследованы исходный силикагель и синтезированные катализаторы (рис. 53). Согласно полученным спектрам, подтверждается факт успешного нанесения оксидных соединений переходных металлов на поверхность SiO₂. В спектре чистого носителя в области 974 см⁻¹ проявляется полоса, отвечающая валентным колебаниям связи Si-O в силанольных группах (-Si-OH) на поверхности кремнезема. В спектрах всех модифицированных катализаторов характерный сигнал O-H групп значительно ослабевает или полностью перекрывается, что прямо указывает на хемосорбцию соединений металлов на силанольных группах (-Si-OH) поверхности, в том числе с образованием связей типа Si-O-Me (где Me это Mo, W или V) [182].

Полосы, характерные для деформационных (796 см⁻¹) и валентных (1060 см⁻¹) колебаний связей Si-O-Si, не претерпевают существенных изменений ни по положению, ни по форме во всех синтезированных катализаторах. Это свидетельствует о том, что процедура нанесения активных фаз не приводит к деструкции или химическому разрушению структуры носителя, следовательно можно сказать об успешной иммобилизации оксидных фаз Mo, V и W на поверхности силикагеля.

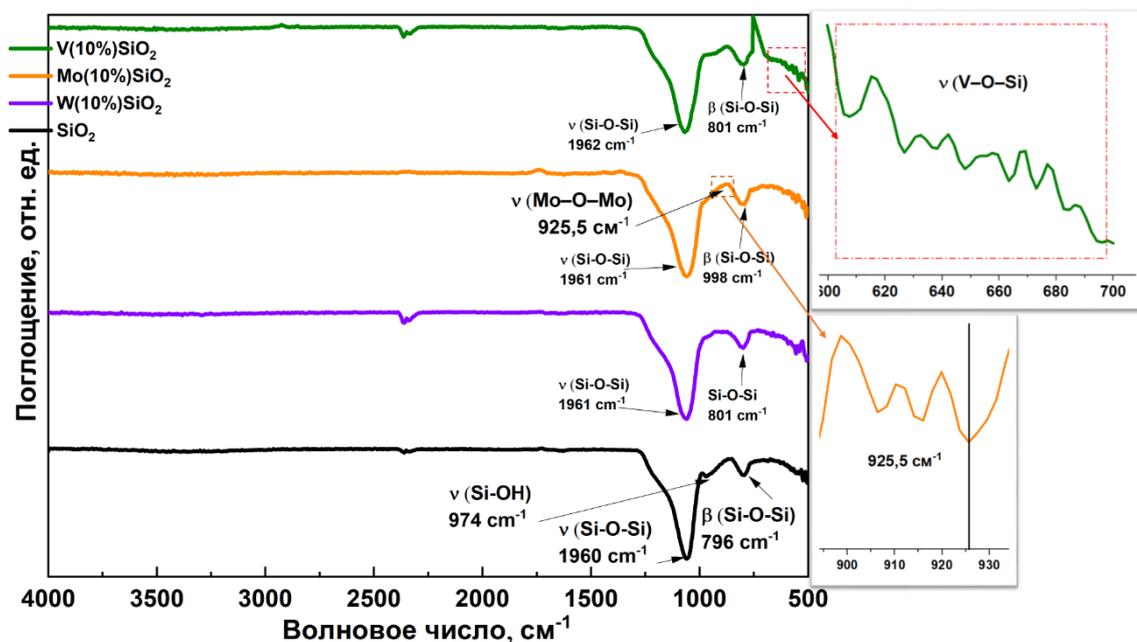


Рисунок 53. ИК-спектры синтезированных катализаторов и силикагеля (носителя)

Для системы $\text{Mo}(10\%)/\text{SiO}_2$ регистрируется четкая полоса при $925,5 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям мостиковых связей Mo-O-Mo . Это является прямым доказательством формирования на поверхности не изолированных молибдат-ионов, а олигомерных или полимерных оксо-структур оксида молибдена. Наличие таких структур часто ассоциируется [183] с высокой каталитической активностью в окислительных процессах.

Для систем с ванадием и вольфрамом в той же спектральной области не наблюдается появления столь же четких и интенсивных отдельных полос. Это можно интерпретировать как свидетельство более высокой дисперсии их оксо-фаз, вплоть до уровня изолированных тетраэдрических или октаэдрических комплексов, полосы поглощения которых сильно перекрываются с широкой и интенсивной полосой валентных колебаний Si-O-Si (1060 см^{-1}) [182]. Альтернативное объяснение может заключаться в том, что данные полосы (например, для $\text{V=O} \sim 980\text{-}1020 \text{ см}^{-1}$ или $\text{W-O-W} \sim 800\text{-}850 \text{ см}^{-1}$) имеют низкую интенсивность или маскируются сигналами носителя [184]. В области $1200\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ в спектрах всех катализаторов, особенно для образцов с ванадием и молибденом, наблюдается появление слабого плеча или изменения контура полосы. Эта область может соответствовать валентным колебаниям связей Me=O (где $\text{Me} = \text{V}, \text{Mo}$) в терминальных оксогруппах, которые являются потенциально активными центрами, ответственными за образование пероксокомплексов. Наличие этих колебаний дополнительно подтверждает формирование на поверхности специфических оксо-структур.

Кроме того, в широкой области $500\text{-}800 \text{ см}^{-1}$, где проявляются колебания мостиковых связей Me-O-Me и Me-O-Si , также видны различия между спектрами катализаторов и носителя. В частности, в спектре ванадийсодержащего образца наблюдается более выраженное изменение

в зоне вокруг колебания $600-700\text{ см}^{-1}$ по сравнению с другими катализаторами. Это может указывать на более сильное взаимодействие ванадия с поверхностью силикагеля и образование связей $V-O-Si$, что согласуется с его высокой стабильностью в каталитических экспериментах.

На микрофотографиях ПЭМ и СЭМ (рис. 54) представлены морфологические особенности носителя и модифицированного катализатора $V(10\%)/SiO_2$. На изображениях (а, в, д) приведен исходный носитель SiO_2 , который характеризуется развитой пористой структурой.

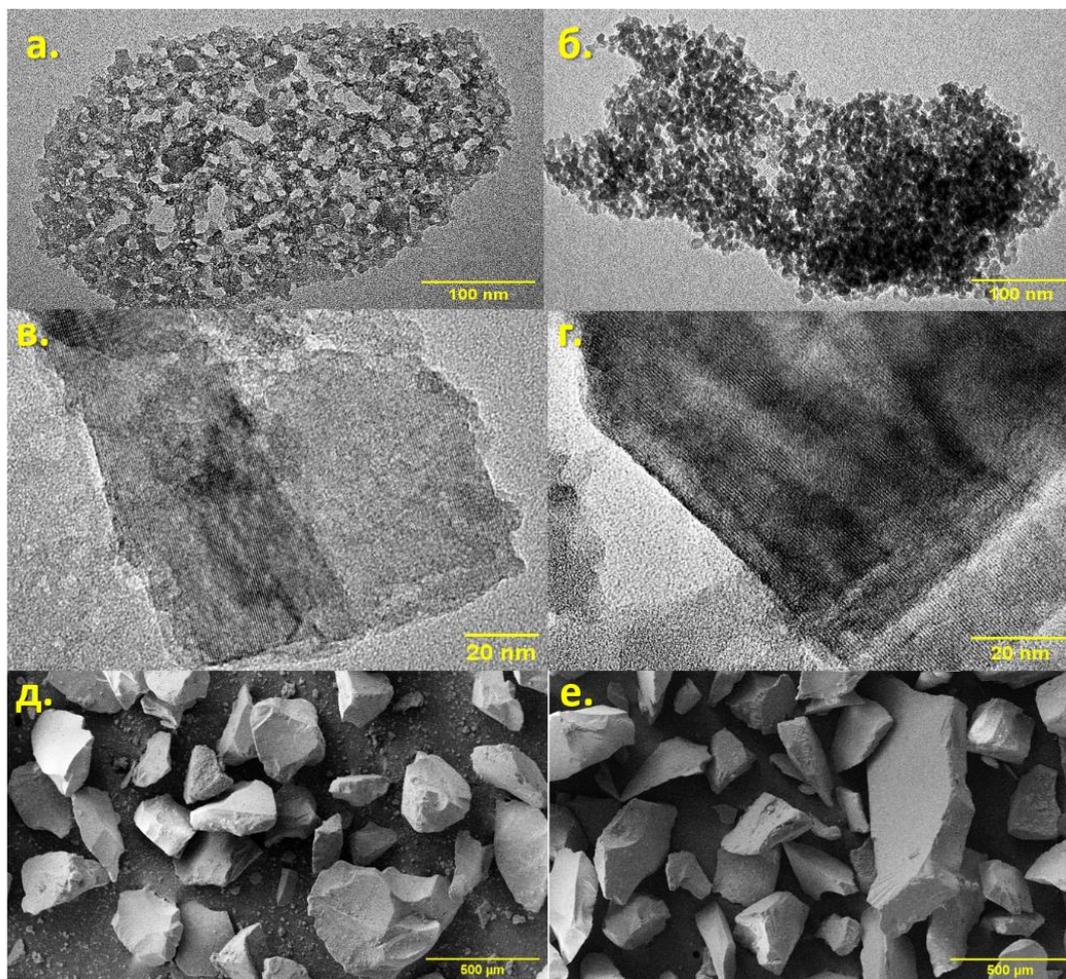


Рисунок 54. ПЭМ и СЭМ носителя (а, в, д) и катализатора $V(10\%)/SiO_2$ (б, г, е)

После модифицирования оксидом ванадия (рис. 54 (б, г, е)) наблюдается сохранение целостности пористой структуры носителя, что свидетельствует об иммобилизации активной фазы без существенного изменения текстурных характеристик. Отсутствие агрегатов и зон локального скопления активного компонента указывает на высокую дисперсность активной фазы на поверхности носителя.

4.2.2. Окисление модельных субстратов

Сравнительную оценку каталитической активности проводили в реакции окисления модельной смеси дибензотиофена в додекане (рис. 55). Для минимизации агрегации частиц

катализатора в условиях избытка водной фазы в реакционную среду дополнительно вводили ацетонитрил. Данная методика, ранее апробированная в работе [185], подтвердила свою эффективность в проведении процесса.

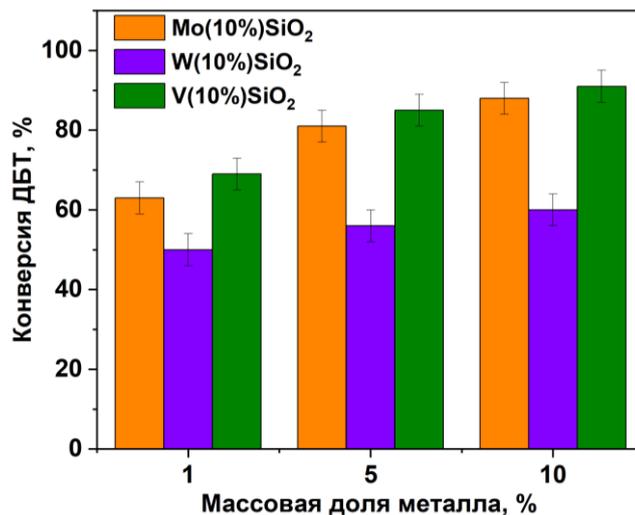


Рисунок 55. Влияние количества нанесенного металла на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\omega(\text{кат.}) = 2\%$, $O/S = 4$, CH_3CN 1 мл, 10 мин, 25°C

В общем случае повышение концентрации металла в каталитической системе способствует увеличению степени превращения субстрата. Наибольшая конверсия дибензотиофена зафиксирована для молибден- и ванадийсодержащих катализаторов с массовой долей металла 10 %. Важно подчеркнуть, что выявленные закономерности каталитической активности металлов отличаются от результатов, полученных в предыдущих исследованиях по окислению дибензотиофена пероксидом водорода. В работе [186] вольфрамсодержащие катализаторы демонстрировали более высокую эффективность по сравнению с ванадийсодержащими аналогами, тогда как в настоящем исследовании наблюдается обратная тенденция. Указанное различие, вероятно, связано с особенностями используемого окислителя – гипохлорита натрия, который создает щелочную среду, способствующую выщелачиванию активной фазы. Данное предположение будет предметом дальнейшего более детального изучения.

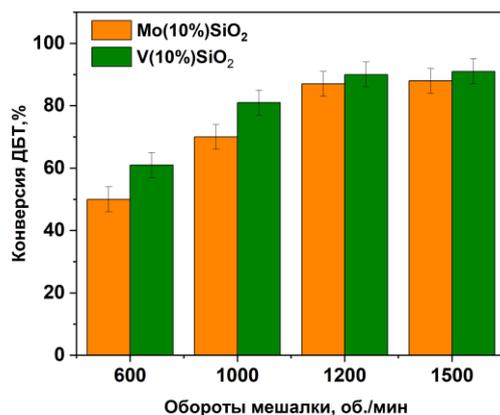


Рисунок 56. Влияние скорости перемешивания на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\omega(\text{кат.}) = 2\%$, $O/S = 4$, CH_3CN 1 мл, 10 мин, 25°C

Для катализаторов, содержащих оксиды ванадия и молибдена, изучали влияние скорости перемешивания на конверсию субстрата. Согласно полученным результатам (рис. 56), при частотах перемешивания мешалки менее 1200 об/мин наблюдается снижение конверсии ДБТ, что в свою очередь свидетельствует о том, что при таких частотах процесс протекает в диффузионной области. Следует отметить, что при повышении частоты оборотов выше 1200 об/мин до 1500 об/мин конверсия ДБТ не меняется в случае обоих катализаторов. Это в свою очередь свидетельствует о том, что при частоте оборотов 1200 и выше процесс протекает в кинетической области. Исследования окисления модельных смесей проводили при частоте оборотов мешалки 1500 об/мин.

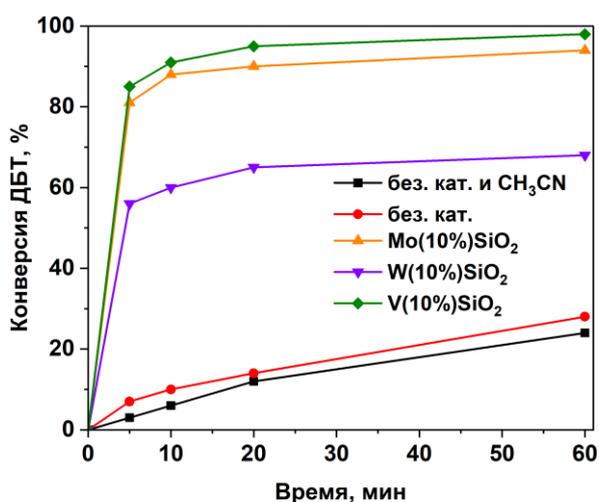


Рисунок 57. Кинетика процесса окисления ДБТ. Условия окисления: $\omega(\text{кат.}) = 2\%$, $O/S = 4$, CH_3CN 1 мл, 25°C

Влияние времени окисления на конверсию ДБТ исследовали в присутствии катализаторов $\text{Mo}(10\%)/\text{SiO}_2$, $\text{V}(10\%)/\text{SiO}_2$ и $\text{W}(10\%)/\text{SiO}_2$ (рис. 57). Согласно экспериментальным данным, окисление протекает практически полностью в течение 10 минут, что свидетельствует о высокой

скорости процесса. В дальнейшем кривая конверсии выходит на плато, что может быть обусловлено снижением концентрации гипохлорита натрия.

В случае катализатора $W(10\%)/SiO_2$ зависимость конверсии ДБТ от времени достигает плато уже при значении 60%, что трудно объяснить исключительно уменьшением концентрации окислителя. По-видимому, в данном случае существенный вклад вносит процесс выщелачивания активных центров под действием щелочного раствора гипохлорита натрия, что приводит к снижению их концентрации и замедлению реакции окисления.

При проведении холостого эксперимента (окисление гипохлоритом натрия в отсутствие катализатора) 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 [187]. Тем не менее, использование гипохлорита натрия без катализатора нецелесообразно вследствие значительного увеличения времени реакции.

Для последующих экспериментов были отобраны два катализатора, проявившие наивысшую активность: $Mo(10\%)/SiO_2$ и $V(10\%)/SiO_2$.

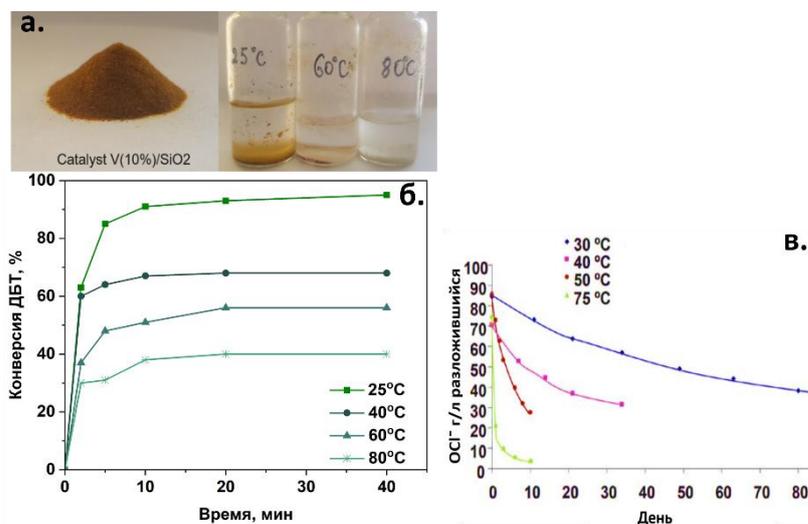


Рисунок 58. Фото реакционных смесей после окисления при различных температурах б. Влияние температуры на степень превращения ДБТ в. Скорость разложения гипохлорита натрия в зависимости от температуры и времени. Условия окисления: $\omega(\text{кат.}) = 2\%$, $O/S = 4$, CH_3CN 1 мл, 10 мин, 25 °С [188]

Проведенное исследование температурной зависимости процесса окисления выявило нелинейный характер влияния данного параметра (рис. 58(б)). Согласно полученным кинетическим данным, степень превращения достигает приблизительно 60% в течение первых 2 минут при температуре 25, 40°C. Однако при 80°C эффективность процесса значительно снижается, не превышая 40% конверсии.

Наблюдаемое снижение каталитической активности обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, согласно литературным данным (рис. 58в), при повышенных температурах происходит интенсивное термическое разложение гипохлорита натрия, сопровождающееся потерей активного хлора [189]. Во-вторых, как видно из результатов, представленных на рис. 58(а), при 80°C наблюдается выщелачивание оксидов ванадия с образованием менее активных ванадатных соединений, о чем свидетельствует исчезновение характерной окраски катализатора. Сравнительный анализ с литературными данными позволяет заключить, что наблюдаемый эффект снижения конверсии при повышенных температурах является следствием комбинированного воздействия термической деструкции окислителя и структурных изменений каталитической системы за счет вымывания активной фазы.

Следует отметить, что аналогичный эффект наблюдается и при 60°C, начиная с 5-й минуты реакции, что приводит к остановке процесса окисления и невозможности достижения 100% конверсии.

Анализ влияния объема ацетонитрила на эффективность процесса окисления ДБТ выявил экстремальный характер зависимости с максимальной конверсией при введении 0,5 мл растворителя (рис. 59). При снижении объема ацетонитрила менее 0,5 мл наблюдается агрегация каталитических частиц в условиях избытка водной фазы, что уменьшает доступную площадь контакта между катализатором и модельной смесью. Напротив, превышение оптимального объема ацетонитрила приводит к разбавлению окислителя и последующему снижению скорости процесса. На основании полученных данных для последующих исследований был выбран оптимальный объем ацетонитрила 0,5 мл, обеспечивающий максимальную эффективность окисления.

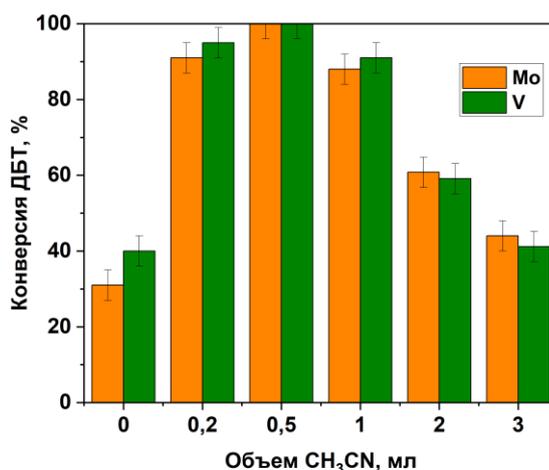


Рисунок 59. Эффективность окисления ДБТ в зависимости от объема ацетонитрила. Условия окисления: катализаторы Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂, ω(кат.) = 2%, O/S = 4, 10 мин, 25°C.

На рис. 60 приведена конверсии ДБТ от дозировки молибден – и ванадийсодержащих катализаторов. Исследование зависимости конверсии ДБТ от массы катализатора выявило его

оптимальное значение 2% масс. Проведение реакций с массовой долей катализатора больше 2 масс. % не приводит к заметному снижению конверсии, что свидетельствует об отсутствии разложения гипохлорита натрия в избытке катализатора. При использовании меньшего количества катализатора площадь контакта между фазами уменьшается, что приводит к снижению конверсии ДБТ.

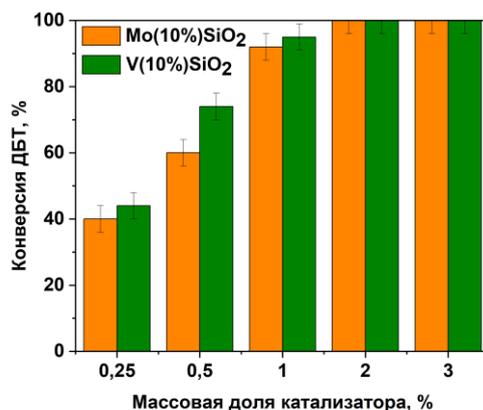


Рисунок 60. Эффективность окисления ДБТ в зависимости от количества катализатора. Условия окисления: катализаторы Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂, O/S = 4, CH₃CN 0,5 мл, 10 мин, 25°C

Исследовано влияние мольного соотношения окислитель:сера на конверсию дибензотиофена (рис. 61). При стехиометрическом соотношении 2:1 реакция протекает относительно медленно в присутствии обоих катализаторов: конверсия ДБТ не превышает 30%. Данное явление может быть обусловлено проведением реакции в ацетонитриле, а также разбавлением гипохлорита при низких дозировках, что негативно влияет на скорость процесса.

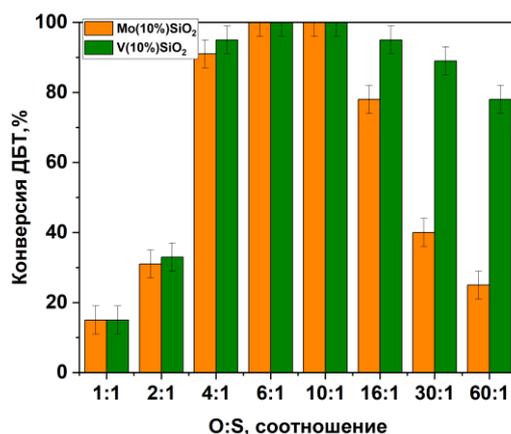


Рисунок 61. Эффективность окисления ДБТ в зависимости от количества окислителя. Условия окисления: катализаторы Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂, ω(кат.) = 2%, CH₃CN 0,5 мл, 5 мин, 25°C

Эффективность окисления ДБТ от количества окислителя носит экстремальный характер с максимумом в области мольных соотношений гипохлорит натрия:сера от 6:1 до 10:1. Важно отметить, что применение шестикратного мольного избытка гипохлорита натрия обеспечивает полное превращение ДБТ в течение 5 минут окисления.

Особый интерес представляют данные, полученные при значительном увеличении концентрации окислителя в системе с ванадийсодержащим катализатором: в этих условиях конверсия ДБТ снижается на 20 %, тогда как для системы Mo(10%)/SiO₂ наблюдается пятикратное уменьшение эффективности. Это различие может объясняться процессами выщелачивания оксидов переходных металлов в условиях избытка гипохлорита. Щелочная среда водного раствора гипохлорита (pH=11-12) способствует протеканию следующих реакций растворения:



В то же время резкое снижение конверсии ДБТ в присутствии Mo(10%)/SiO₂ указывает на то, что реакция (9) протекает значительно интенсивнее, чем реакция (10). Впервые полученные новые данные демонстрируют, что катализаторы на основе оксида ванадия являются более предпочтительными по сравнению с соединениями молибдена в процессе окислительного обессеривания гипохлоритом натрия, благодаря их большей стабильности в условиях процесса.

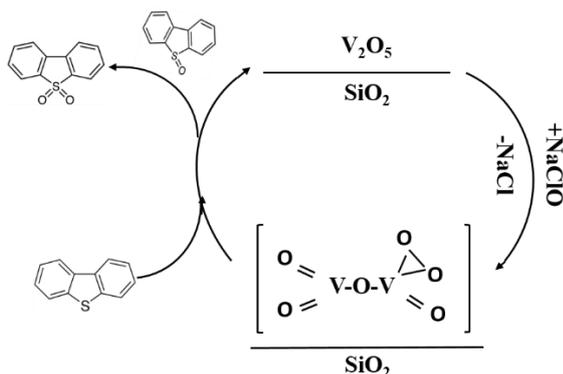


Рисунок 62. Схема реакции окисления ДБТ в присутствии катализатора V(10%)/SiO₂

На рис. 62 представлена схема реакции окисления, согласно которой на первом этапе под действием гипохлорита натрия формируется соответствующий пероксокомплекс оксида ванадия. Затем данный пероксокомплекс окисляет дибензотиофен до сульфоксида, который далее быстро окисляется до сульфона.

Содержание серы в нефтяных фракциях может варьироваться в широких пределах и превышать 1%. В связи с этим была проведена серия экспериментов по десульфуризации модельных смесей с высоким содержанием серы (рис. 63).

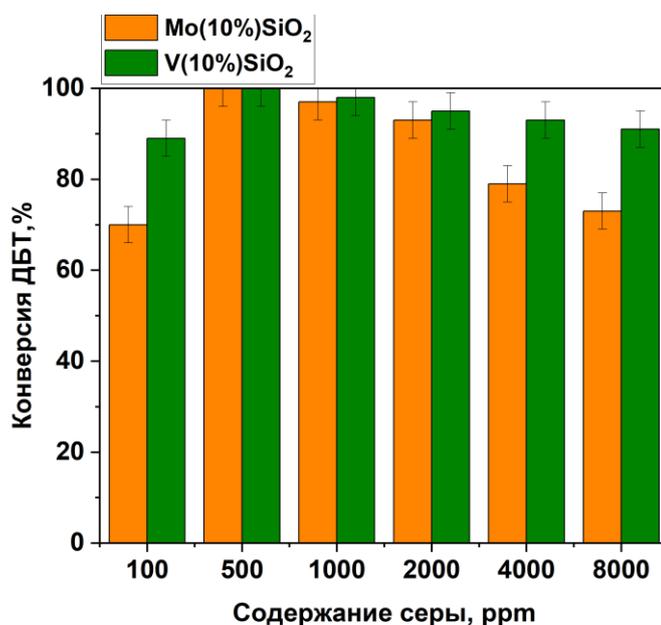


Рисунок 63. Влияние начальной концентрации серы на эффективность окисления ДБТ. Условия окисления: катализаторы Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂, $\omega(\text{кат.}) = 2$ мас.%, мольное соотношение O:S = 4:1, CH₃CN 0,5 мл, 10 мин, 25°C

Оба катализатора продемонстрировали высокую эффективность при исходных концентрациях серы в интервале 500 – 2000 ppm.

Низкая конверсия при содержании серы 100 ppm, по-видимому, связана с замедлением скорости окисления вследствие разбавления субстрата и окислителя (в экспериментах количество катализатора не изменялось, а фактическое количество добавляемого окислителя было привязано к начальному содержанию серы). Результаты окисления модельных смесей с повышенным начальным содержанием серы хорошо согласуются с предыдущими данными по варьированию количества окислителя: чем выше начальное содержание серы, тем больше окислителя фактически добавляется – и тем значительнее снижается конверсия в случае молибденсодержащего катализатора. Таким образом, при окислительной десульфуризации высокосернистого сырья гипохлоритом натрия предпочтительно использовать ванадийсодержащие катализаторы.

Реальные углеводородные фракции содержат разнообразные серосодержащие соединения, характеризующиеся различной реакционной способностью. Низкая конверсия некоторых субстратов может быть обусловлена пространственными затруднениями при взаимодействии с активными центрами катализатора (например, в случае метил- и диметилзамещенных производных дибензотиофена) либо пониженной электронной плотностью на атоме серы, затрудняющей окисление (например, бензотиофен) [180].

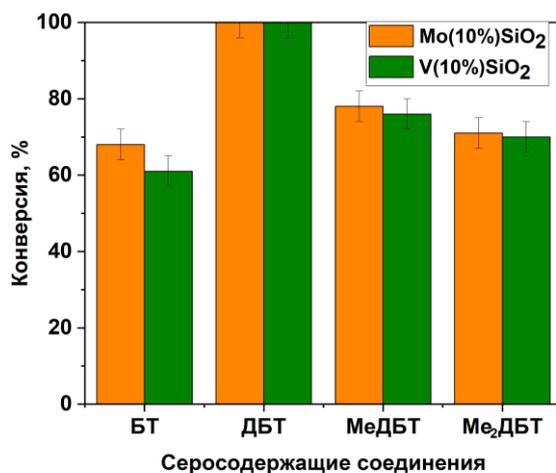


Рисунок 64. Окисление различных сераорганических соединений. Условия окисления: катализаторы Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂, ω(кат.) = 2 мас.%, мольное соотношение O:S = 4:1, CH₃CN 0,5 мл, 10 мин, 25°C

Окислительная способность катализаторов в отношении метилдибензотиофена, диметилдибензотиофена и бензотиофена изучалась в стандартных условиях (рис. 64). Наименьшие значения конверсии зафиксированы для бензотиофена: 67% на катализаторе Mo(10%)/SiO₂ и 62% на V(10%)/SiO₂. Введение метильных заместителей в структуру дибензотиофена также приводило к существенному снижению конверсии. Выявленные закономерности согласуются с результатами предыдущих исследований в этой области [190].

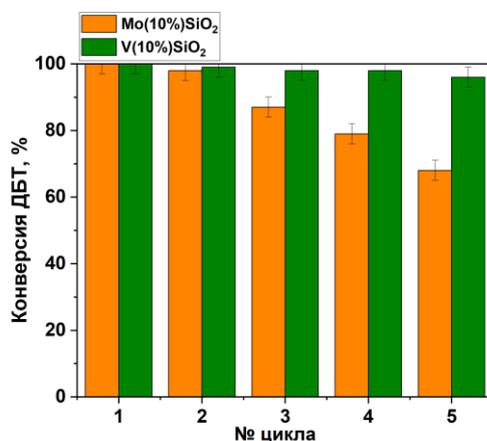


Рисунок 65. Эффективность окисления ДБТ в зависимости от количества циклов. Условия окисления: катализаторы Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂, ω(кат.) = 2 мас.%, мольное соотношение O:S = 4:1, CH₃CN 0,5 мл, 10 мин, 25°C

Регенерацию катализатора после проведения реакции осуществляли путем промывки ацетоном с целью удаления адсорбированных продуктов окисления с последующим высушиванием при температуре 110°C. Высушенный катализатор использовали для проведения следующего цикла окисления со свежей порцией модельного топлива (рис. 65).

Результаты исследований показали, что катализатор Mo(10%)/SiO₂ сохраняет стабильную активность в течение четырех последовательных циклов без существенного снижения конверсии

ДБТ, тогда как система V(10%)/SiO₂ демонстрирует устойчивость в течение пяти циклов. Наблюдаемое постепенное снижение каталитической активности, вероятно, обусловлено процессом выщелачивания активных металл-содержащих компонентов под действием гипохлорита натрия в щелочных условиях процесса.

Селективность окисления дибензотиофена в конкурентной среде в присутствии наиболее эффективного катализатора V(10%)/SiO₂ определяли на модельных смесях, содержащих толуол, ксилол, нафталин и декалин в качестве конкурентных субстратов. В табл. 24 представлены результаты по окислению ДБТ в конкурентной среде.

Таблица 24. Конверсия ДБТ в конкурентной среде толуола, ксилола, нафталина, декалина. Условия окисления: катализатор V(10%)/SiO₂, 5 мл модельного топлива с содержанием конкурентного субстрата 500 ppm, ω(кат.) = 2%, O/S = 4, CH₃CN 0,5 мл, 25°C

Время, мин	Конверсия, %				
	ДБТ	Толуол	Ксилол	Нафталин	Декалин
10	98	1	1	1	3
20	99	1	2	1	5
30	99	1	4	1,8	7,6

В присутствии катализатора V(10%)/SiO₂ процесс окисления ДБТ протекает высокоселективно, что подтверждается низкой конверсией окисления конкурентных субстратов.

ИК-спектроскопия катализатора 10%V/SiO₂ после пятикратного использования была проведена для оценки его структурной стабильности и выявления возможных изменений химического состава, которые могли произойти в процессе многократных каталитических циклов (рис. 70).

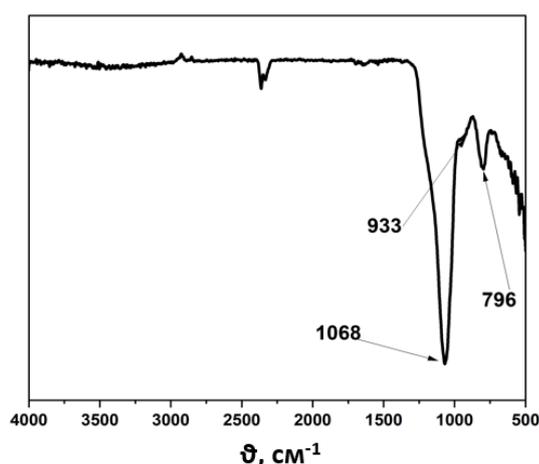


Рисунок 66. ИК-спектроскопия катализатора 10%V/SiO₂ после 5 кратного использование

Анализ показал, что новые пики в спектре не появляются, а все исходные пики сохраняются. Это свидетельствует о том, что состав и структура катализатора сохраняются после 5 циклов окисления-регенерации. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии демонстрируют

высокую стабильность катализатора $10\%V/SiO_2$ при многократном использовании, что объясняет сохранение его каталитической активности в ходе рециклов (рис. 66).

Элементный анализ катализаторов $10\%V/SiO_2$ и $10\%Mo/SiO_2$ после пятикратного использования показал следующие результаты (табл. 22). Для ванадийсодержащего катализатора количество ванадия снизилось незначительно с 10 до 9,6% масс., что подтверждает его высокую стабильность к гипохлориту натрия. Напротив, для молибденсодержащего катализатора количество молибдена снизилось приблизительно в 2,6 раза, что свидетельствует о значительной потере активной фазы. Это снижение напрямую объясняет наблюдаемое уменьшение активности данного катализатора при многократном использовании. Таким образом, элементный анализ четко демонстрирует высокую стабильность ванадийсодержащего катализатора по сравнению с молибденсодержащим аналогом.

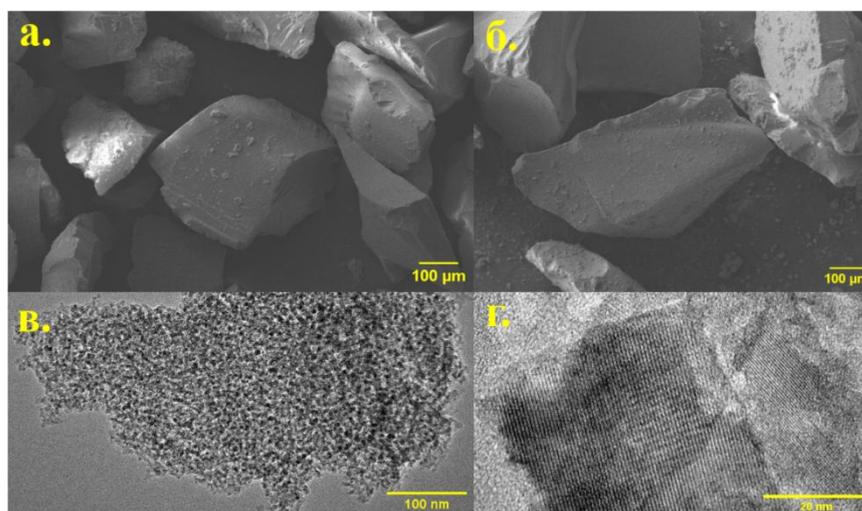


Рисунок 67. СЭМ (а,б) и ПЭМ (в,г) отработанного катализатора $10\%V/SiO_2$ после 5 циклов

Изображения СЭМ и ПЭМ катализатора $10\%V/SiO_2$ после пятикратного использования представлены на рис. 67. На микрофотографиях не наблюдается агрегации частиц или изменения морфологии поверхности по сравнению с исходным катализатором. Данные электронной микроскопии также подтверждают, что ванадийсодержащий катализатор сохраняет целостность структуры после многократного использования в условиях окислительного обессеривания [191].

Таким образом, на основании комплексного изучения физико-химических свойств и активности гетерогенных катализаторов на основе оксидов Mo, W и V, нанесенных на силикагель, можно сделать следующие выводы:

- Ванадийсодержащие катализаторы проявляют максимальную активность в окислении дибензотиофена гипохлоритом натрия при комнатной температуре, обеспечивая 100% конверсию за 5 минут в выбранных оптимальных условиях (2 мас.% катализатора, 0,5 мл ацетонитрила, мольное соотношение O:S = 6:1).

- Повышение температуры окисления гипохлоритом натрия способствует выщелачиванию активной фазы и снижению конверсии дибензотиофена.
- Катализатор V(10%)/SiO₂ сохраняет высокую активность даже в условиях повышенного содержания серы и проявляет устойчивость к избытку окислителя (снижение конверсии всего на 20 % против пятикратного снижения для Mo-катализатора).
- На основании комплекса физико-химических исследований установлено, что катализатор V(10%)/SiO₂ обладает высокой стабильностью при многократном использовании, в отличие от 10%Mo/SiO₂, подверженного значительному выщелачиванию активной фазы.

4.3. Катализаторы на основе карбидов

Как было показано в предыдущих разделах, ключевой проблемой в разработке эффективного каталитического процесса окислительного обессеривания с использованием гипохлорита натрия является создание катализатора, сочетающего высокую активность и стабильность в высокощелочной среде окислителя. Амфифильные катализаторы демонстрируют высокую активность, но их практическое применение ограничено сложностью регенерации и невозможностью повторного использования. Гетерогенные катализаторы на основе оксидов переходных металлов, нанесенных на силикагель, также проявляют высокую активность и селективность, однако подвержены выщелачиванию активной фазы щелочным раствором гипохлорита натрия, что приводит к их дезактивации в условиях длительной эксплуатации.

Таким образом, следующим логическим шагом является поиск таких каталитических систем, которые сочетали бы в себе каталитическую эффективность оксидов переходных металлов и проявляли высокую химическую стабильность. Перспективным классом таких материалов являются карбиды переходных металлов, каталитические свойства которых в окислительных процессах обусловлены с их способностью формировать в ходе мягкого окисления на поверхности тонкие оксидные пленки, где именно оксидная оболочка служит активным центром, а карбидное ядро обеспечивает стабильность и высокую гидрофобность.

Для синтеза таких карбидных катализаторов окислительного обессеривания был использован микроволновой метод [175], позволяющий сократить время синтеза карбида с нескольких часов до нескольких минут. Следует отметить, что несмотря на окисление поверхности карбидов кислородом воздуха уже при комнатной температуре, этого количества образующихся оксокарбидов недостаточно, поэтому синтезированные карбиды не проявляют активности в окислительных процессах ввиду их окисления и нецелевого расхода окислителя. Поэтому необходима дополнительная стадия активации карбида, суть которой состоит в увеличении содержания соответствующих оксидов на поверхности карбида. Методика активации более подробно описана в разделе 3.3.6, суть заключается в окислении поверхности

карбида потоком воздуха в интервале температур 25-100°C. Как основной катализатор был выбран активированный карбид ванадия, что обусловлено его более высокой активностью по сравнению с карбидами молибдена и вольфрама.

4.3.1. Физико-химические исследования катализаторов

Для катализаторов, синтезированных микроволновым методом при однократном облучении, был проведен рентгенофазовый анализ с определением фазового состава.

На рис. 68 присутствуют дифракционные рефлексы при $34,3^\circ$; $37,9^\circ$; $39,4^\circ$; $52,1^\circ$; $61,5^\circ$; $69,5^\circ$; $72,4^\circ$; $74,6^\circ$ и $75,6^\circ$, которые соответствуют гексагональной β -фазе карбида молибдена ($\text{Mo}_2\text{C}_{\text{m.b.}}$) с константами параметра решетки $a = 3,009 \text{ \AA}$ и $c = 4,740 \text{ \AA}$, а тугариновит (природный диоксид молибдена, MoO_2) проявляет дифракционные рефлексы при углах $41,6^\circ$; $41,7^\circ$; $41,8^\circ$; $49,5^\circ$; $49,9^\circ$; $50,2^\circ$; $53,0^\circ$; $53,4^\circ$; $53,5^\circ$; $53,8^\circ$; $57,4^\circ$; $59,7^\circ$; $60,1^\circ$; $60,5^\circ$; $60,7^\circ$; $63,2^\circ$ и $63,4^\circ$ что соответствует моноклинной кристаллической структуре (пространственная группа $P2_1/C$). Исходя из данных рентгенофазового анализа можно заключить, что микроволновый синтез с однократным облучением позволяет успешно получать карбиды молибдена с небольшим количеством диоксида молибдена, являющегося промежуточным продуктом при восстановлении триоксида молибдена [192].

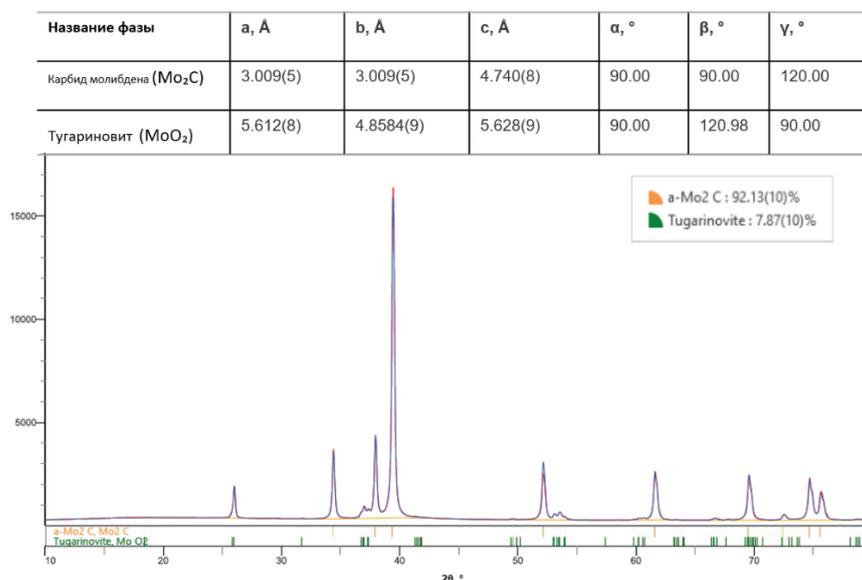


Рисунок 68. Рентгенофазовый анализ карбида молибдена (Тугариновит (MoO_2)-природный оксид молибдена)

На дифрактограмме образца карбида вольфрама ($\text{WC}_{\text{m.b.}}$) наблюдаются рефлексы, соответствующие чистому кристаллическому карбиду вольфрама, природная форма которого называется цюйсунит. Параметры кристаллической решетки указаны на рис. 69 [193].

Название фазы	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °
Цюйсунит	2.907(7)	2.907(7)	2.839(7)	90.00	90.00	120.00
Карбид вольфрам	4.740(4)	6.029(14)	5.222(13)	90.00	90.00	90.00

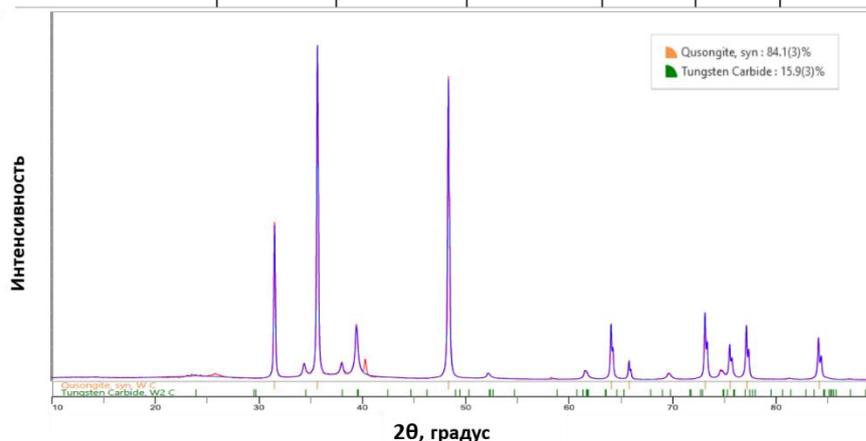


Рисунок 69. Рентгенофазовый анализ карбида вольфрама (Цюйсунит(WC)-природный карбид вольфрама)

Для катализаторов, синтезированных микроволновым методом при однократном или двукратном облучении, а также для активированных образцов карбида ванадия (VC^*_{50} , VC^*_{100} , VC^*_{150}), рентгенофазовый анализ свидетельствует, что основной фазой является карбид ванадия. Однократное облучение не приводит к полному восстановлению ванадия углеродом, что подтверждается наличием остаточного количества оксида на рентгенограмме. Таким образом, в образце $VC_{m.b.}$ были идентифицированы примеси оксида ванадия, характеризующиеся дифракционными рефлексами при $24,22^\circ$; $32,95^\circ$; $36,12^\circ$; $41,12^\circ$; $49,72^\circ$; $53,83^\circ$ и $65,01^\circ$, которые соответствуют гексагональной плотноупакованной структуре V_2O_3 с параметрами решетки $a=4,961 \text{ \AA}$ и $c=13,986 \text{ \AA}$ (JCPDS 34-0187) (рис. 70) [194], [195].

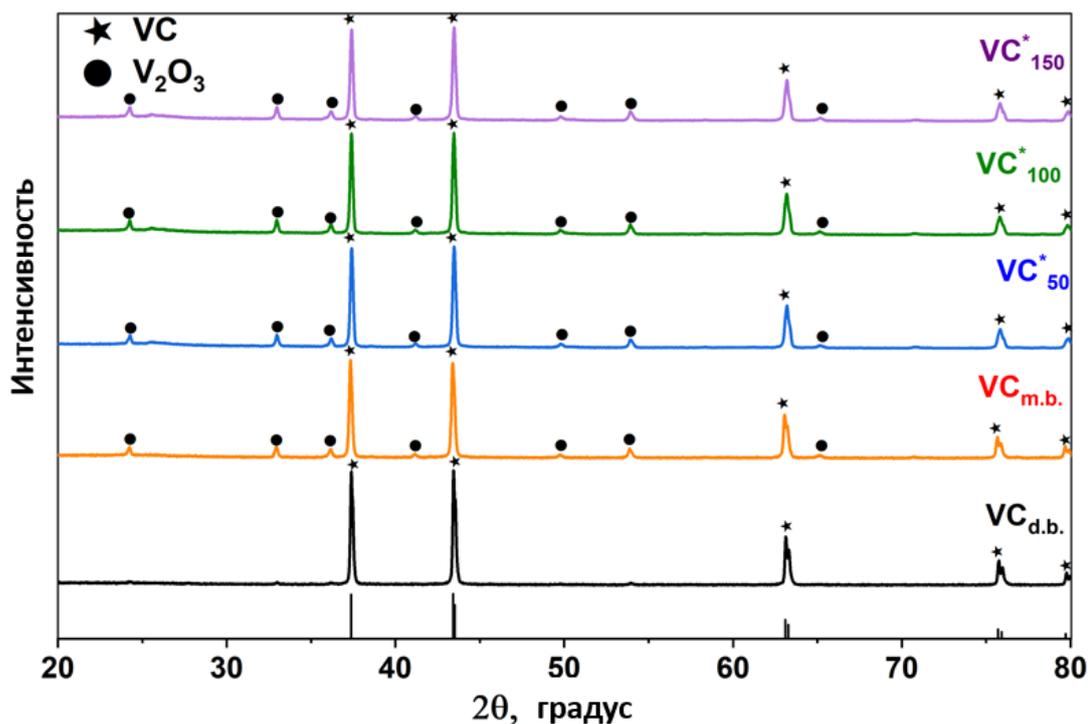


Рисунок 70. Рентгенофазовый анализ синтезированных и активированных образцов карбида ванадия

На рентгенограмме образца $VC_{d.b.}$ наблюдаются дифракционные рефлексы, соответствующие чистому, свободному от оксидных примесей, кристаллическому карбиду ванадия. Его структура может быть интерпретирована как кубическая VC (JCPDS № 73-0476) с постоянной решетки $a=4,157 \text{ \AA}$, что согласуется с данными литературы. Характерные дифракционные пики (111), (200), (220), (311) и (222) проявляются при углах $37,43^\circ$; $43,49^\circ$; $63,21^\circ$; $75,82^\circ$ и $79,85^\circ$ соответственно [196]. Образец $VC_{d.b.}$ был синтезирован путем двукратной микроволновой обработки для подтверждения возможности получения чистофазных карбидов методом микроволнового излучения. С помощью формулы Шеррера (3) был оценен средний размер кристаллитов карбида, который составил $33,8 \text{ нм}$ [197].

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

τ – размер кристаллита,

K – константа кристалла,

λ – длина волны рентгеновского излучения,

β – уширение пика на половине его максимальной высоты,

θ – угол Брэгга для анализируемого пика.

Рентгенофазовый анализ (РФА) активированных образцов показал, что их дифракционные картины содержат характерные пики карбида и оксида ванадия. При этом новые пики, которые могли бы свидетельствовать об образовании других соединений ванадия, отсутствуют. Это указывает на то, что активация катализатора при различных температурах не

приводит к изменению его фазового состава. Следует отметить, что метод РФА может быть недостаточно чувствителен для регистрации поверхностных изменений катализатора и выявления различий между активированными образцами.

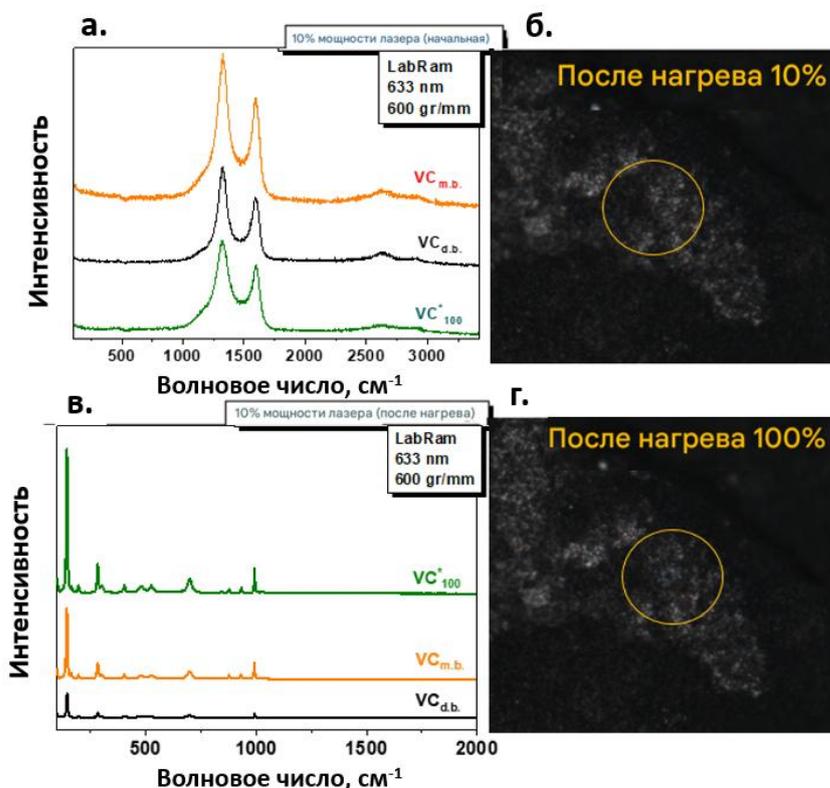


Рисунок 71. Рамановские спектры синтезированных образцов $VC_{m.b.}$ и $VC_{d.b.}$, активированного образца VC^*_{100} (а, в), а также поверхности карбида до и после нагрева лазерным лучом мощностью 10% и 100% (б, г)

На зарегистрированных спектрах комбинационного рассеяния (Рамановских спектрах) синтезированных образцов $VC_{m.b.}$, $VC_{d.b.}$ и активированного VC^*_{100} были обнаружены характерные D- и G-полосы, соответствующие неупорядоченному углероду, при 1305 см^{-1} и 1579 см^{-1} соответственно (рис. 76а,б) [198], [199].

Важно отметить, что сдвиг D- и G-полос на спектрах исследованных образцов незначителен, что позволяет сделать вывод о сохранении исходной углеродной структуры в процессе СВЧ-облучения и термической активации на воздухе (рис. 71а). Согласно проведенным расчетам, соотношение интенсивностей пиков I_D/I_G (полуширина на полувысоте) составила 1,78, 1,69 и 1,60 для образцов $VC_{d.b.}$, $VC_{m.b.}$ и VC^*_{100} , соответственно. Наблюдаемое снижение значения I_D/I_G указывает на незначительное уменьшение дефектов в образцах и снижение содержания аморфного углерода.

Следует отметить, что после максимального прогрева образца лазером (рис. 71 в, г) удастся зарегистрировать спектры, на которых четко проявляются сигналы, соответствующие ванадий-кислородным связям.

На спектрах комбинационного рассеяния образцов $VC_{m.b.}$ и VC^*_{100} были зарегистрированы сигналы, соответствующие валентным колебаниям связей V–O1 (991 см^{-1}), а также колебаниям мостиковых связей V–O2–V и V–O3 (696 см^{-1} и 528 см^{-1} соответственно) (рис. 71в) [197]. В то же время в спектрах образца $VC_{d.b.}$ сохраняются пики, соответствующие деформационным колебаниям атомов ванадия в плоскости (E_g , 283 и 401 см^{-1}) и вне плоскости (A_{1g} , 528 и 696 см^{-1}). Примечательно, что в спектрах образцов $VC_{m.b.}$ и VC^*_{100} эти полосы накладываются на вышеупомянутые валентные колебания [200].

Следует отметить, что при переходе от двукратно прокаленного образца ($VC_{d.b.}$) к однократно прокаленному ($VC_{m.b.}$) и активированному (VC^*_{100}) наблюдается значительное увеличение интенсивности полос, отвечающих за оксиды ванадия. Данное наблюдение свидетельствует о том, что в процессе активации на поверхности карбида ванадия формируется оксидный слой, что не приводит к изменению объемного фазового состава материала.

Электронная структура поверхности синтезированных образцов ($VC_{m.b.}$ и $VC_{d.b.}$) и активированного карбида ванадия (VC^*_{100}) была изучена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 72). На поверхности всех образцов обнаружены сигналы, соответствующие окисленным формам ванадия. В спектрах присутствуют сигналы, характерные для основных уровней V2p, O1s и C1s, что свидетельствует о наличии на поверхности образцов различных оксидов ванадия (III, IV, V), карбида ванадия и исходного углерода, который частично сохраняется после синтеза. Наличие оксидов ванадия во всех образцах (включая полученные путем двукратного прокалывания) указывает на то, что поверхность карбидов подвергается окислению на воздухе уже при комнатной температуре, что согласуется с литературными данными [195].

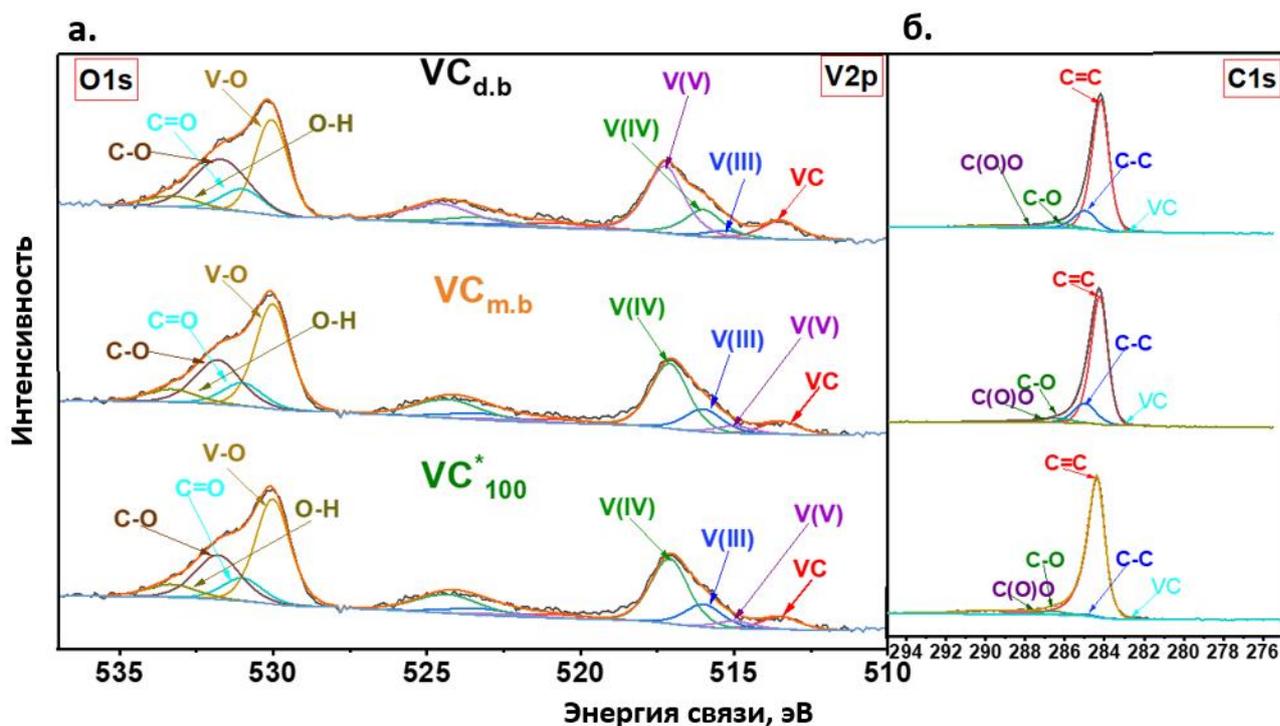


Рисунок 72. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: (а) области O 1s и V 2p, (б) область C 1s для образцов $VC_{m.b.}$, $VC_{d.b.}$ и активированного VC^*_{100}

В спектрах наблюдаются характерные дублеты V2p оксида ванадия, для которых выявлено семь пиков после деконволюции: для V(III) при 513 эВ; два пика для V(IV) - хорошо выраженный $V2p_{3/2}$ при 516 эВ и слабо выраженный $V2p_{1/2}$ при 523,6 эВ; для ванадия в степени окисления +5 - хорошо выраженный пик $V2p_{3/2}$ при 517,1 эВ и слабо выраженный $V2p_{1/2}$ при 524,5 эВ (табл. 25). Для карбида ванадия в области спектра V2p зарегистрированы слабо выраженные пики при 513,5 эВ и 520,8 эВ [201].

Таблица 25. Энергии связи по данным РФЭС (эВ) для основных уровней V2p, O 1s и C 1s и элементный состав образцов VC_{d.b.}, VC_{m.b.} и VC*₁₀₀

Образец		E _b , эВ	VC _{d.b.}	VC _{m.b.}	VC* ₁₀₀
Наименование пика			Количество ат.%		
V2p	VC	513,5	0,40	0,20	0,14
	V(III)	515,3	0,05	0,35	0,51
	V(IV)	516,1	0,20	0,64	0,73
	V(V)	517,2	0,24	1,46	2,08
O1s	Ок.	530,2	2,51	5,13	6,90
	C=O	531,1	0,73	1,50	1,75
	C-O	531,7	2,20	5,07	3,78
	H ₂ O	533,3	0,43	3,02	1,22
C1s	C=C	284,4	70,10	64,21	65,44
	C-C	285,2	19,46	13,10	11,54
	C-O	286,6	2,94	3,61	4,02
	C(O)O	288,2	0,74	1,51	1,75
	VC	282,9	0,40	0,20	0,14

Присутствие ванадия в степенях окисления +4 и +5 может быть обусловлено как окислением оксида ванадия(III) V₂O₃, так и окислением поверхности карбида ванадия. Примечательно, что в образце, полученном путем двукратного прокаливания, согласно данным РФА, отсутствует фаза оксида ванадия(III) V₂O₃, в то время как в спектрах РФЭС регистрируются пики ванадия +4 и +5. Это, в свою очередь, указывает на то, что ванадий при степенях окисления +4 и +5 образуется непосредственно в процессе окисления поверхности карбида, а не оксида. В качестве характерных сигналов в областях O1s и C1s наблюдаются сигналы при 531,1 эВ и 531,8 эВ, соответствующие связям C=O и C-O, а также пики при 533,3 эВ, характерный для O-H групп адсорбированной воды. В области C1s (рис. 72 б)) зарегистрирован сигнал при 282,9 эВ, соответствующий связи C-V, и пик при 284,4 эВ, связанный с присутствием свободного углерода. Дополнительно обнаружены сигналы с энергиями связи 285,0 эВ, 286,6 эВ и 288,2 эВ, относящиеся к связям C-C, C-O и C(O)O соответственно, что свидетельствует о наличии адсорбированных углеродсодержащих соединений на поверхности образца [202].

Микроструктура катализаторов VC_{m.b.} и VC*₁₀₀ была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, рис. 73) в сочетании с ЭДС-визуализацией (рис. 74); полученные результаты были обработаны в программе ImageJ. На изображениях углерод

отображается в виде светлых областей, тогда как тёмные скопления соответствуют карбиду и оксиду ванадия. Размер кристаллов варьируется от 20 до 40 нм для обоих образцов (рис. 73а, б) [203], что также хорошо согласуется с расчетными значениями, полученными по уравнению Шеррера (3).

Кристаллы карбида ванадия на ПЭМ-изображениях имеют гранцентрированную кубическую решётку; межплоскостное расстояние в образце составляет $d = 0,25$ нм (рис. 73в), что соответствует грани (200) фазы карбида ванадия [204], [205]. На электронограмме (рис. 74г) наблюдаются четкие кольца, соответствующие плоскостям (200), (220), (311) и (222). Эти данные хорошо согласуются с результатами РФА, которые подтверждают кубическую структуру кристалла карбида ванадия.

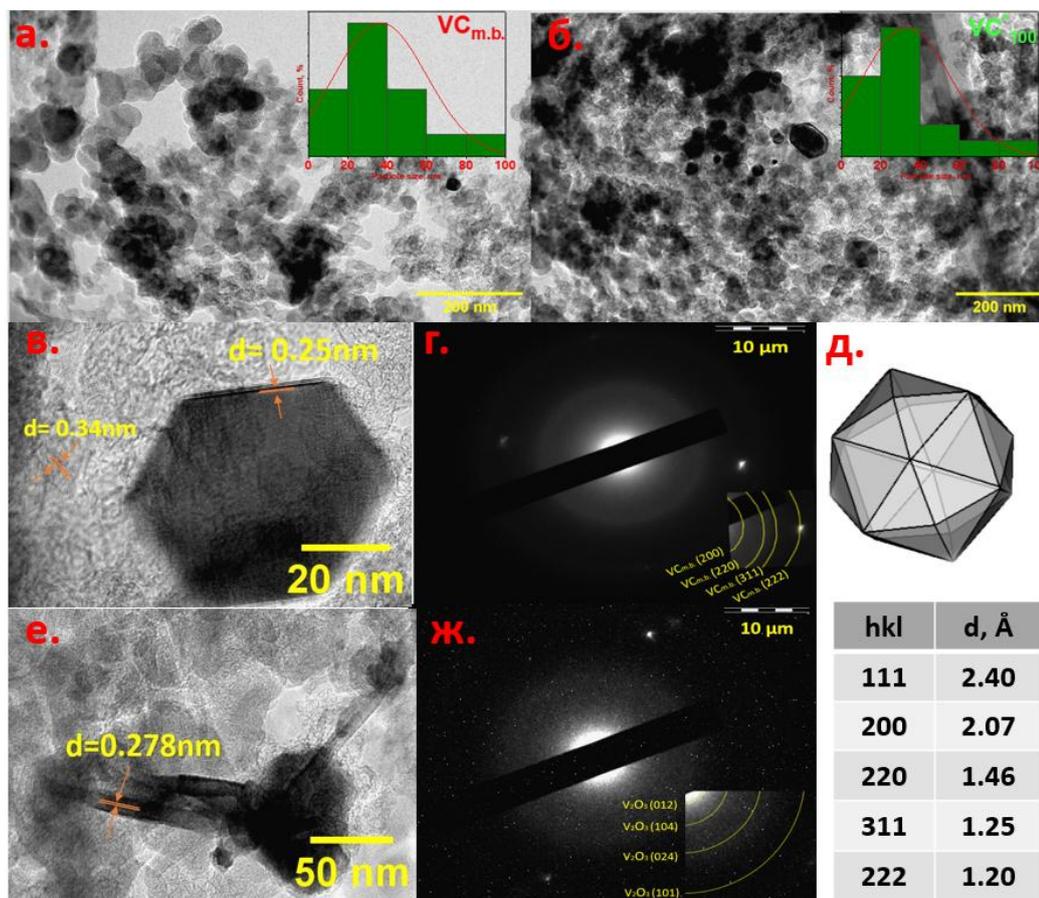


Рисунок 73. Результаты ПЭМ-анализа образцов $VC_{m.b.}$ (а) и VC^*_{100} (б). На изображениях видны кристаллы карбида ванадия (в) и оксида ванадия(III) (е). На вставках (г) и (ж) приведены соответствующие электронограммы (дифракционные картины) карбида и оксида. На панели (д) показана модель кристалла карбида ванадия, реконструированная на основе параметров кристаллической решетки, определенных методом РФА

На второй электронограмме (рис. 73ж) видны ориентированные плоскости зонной оси (012), (104), (024) и (101), соответствующие структуре оксида ванадия V_2O_5 . Наличие оксида ванадия V_2O_5 в анализируемом образце также хорошо коррелирует с данными РФА: согласно им, активированный образец содержит небольшое количество оксида ванадия V_2O_5 в виде отдельной

фазы, которая имеет форму наностержня с межплоскостным расстоянием 0,278 нм (рис. 73е) [206].

На микрофотографии (рис. 73е) видно, что формирование карбида ванадия происходит непосредственно на поверхности оксидных стержней (V_2O_3) в ходе их взаимодействия с углеродом. Полученные данные подтверждают предположение о ступенчатом восстановлении оксида ванадия в процессе карбидообразования. Графитизированный углерод коагулирует под воздействием электронного луча; для графитового углерода расстояние между соседними плоскостями составляет 0,34 нм (рис. 73в) [207].

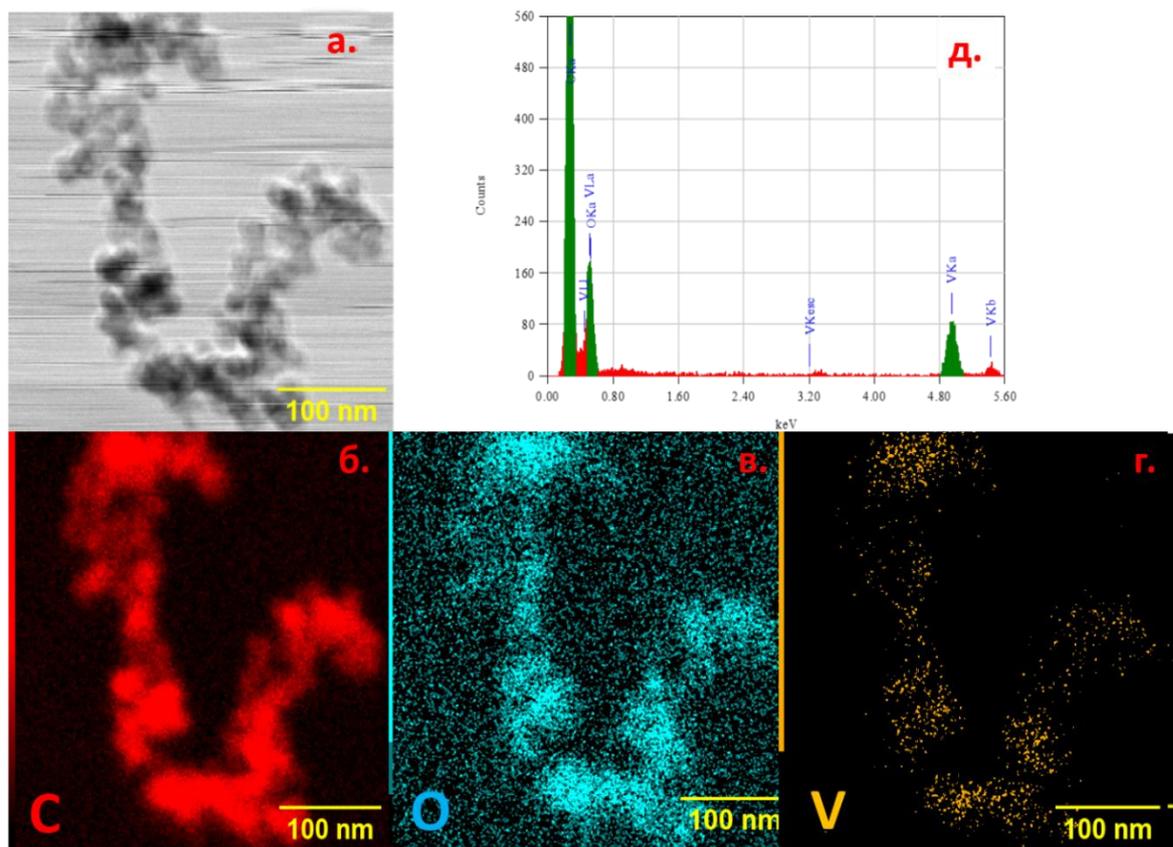


Рисунок 74. ПЭМ-изображения высокого разрешения и результаты энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) образца VC^*_{100} (а, д). Соответствующие карты распределения элементов: углерод (С) (б), кислород (О) (в), ванадий (V) (г)

Для получения результатов ЭДС-спектроскопии использовался режим просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (рис. 74а, д). В данной области образца наблюдается равномерное распределение графитового углерода (рис. 74б), в то время как на значительных участках наблюдается накопление образцов с элементами ванадия и кислорода (рис. 74г, в). Эти данные свидетельствуют о том, что образец представляет собой смесь карбида ванадия в графитовой оболочке, в которой отдельные частицы поверхности карбида ванадия покрыты оксидами. Значительное количество кислорода может быть связано с окислением поверхности карбида, что ранее было показано методом РФЭС. Важно отметить, что в целом кислород

сосредоточен в тех же участках, что и ванадий, что подтверждает тезис о том, что в процессе активации идет окисление карбида ванадия, а не образование новых отдельных оксидных частиц.

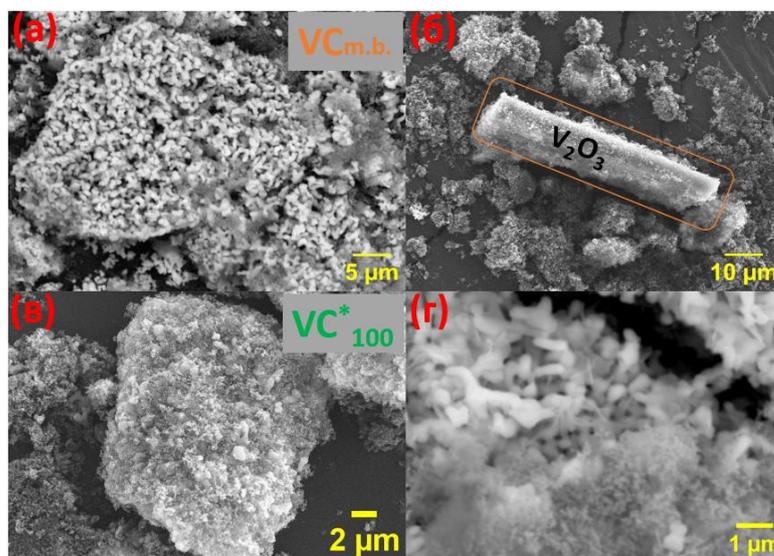


Рисунок 75. СЭМ-микрофотографии образцов: $VC_{d.b.}$, $VC_{m.b.}$ и VC^*_{100}

СЭМ-микрофотографии образцов $VC_{m.b.}$ (рис. 75а) и VC^*_{100} (рис. 75в) демонстрируют сохранение кристаллической структуры после активации. На поверхности наблюдается относительно равномерное распределение частиц по размерам. На микрофотографиях четко видно, что частицы карбида агрегированы, что объясняет наличие мезопор и малую удельную поверхность таких непористых материалов согласно данным адсорбции-десорбции азота (табл. 26).

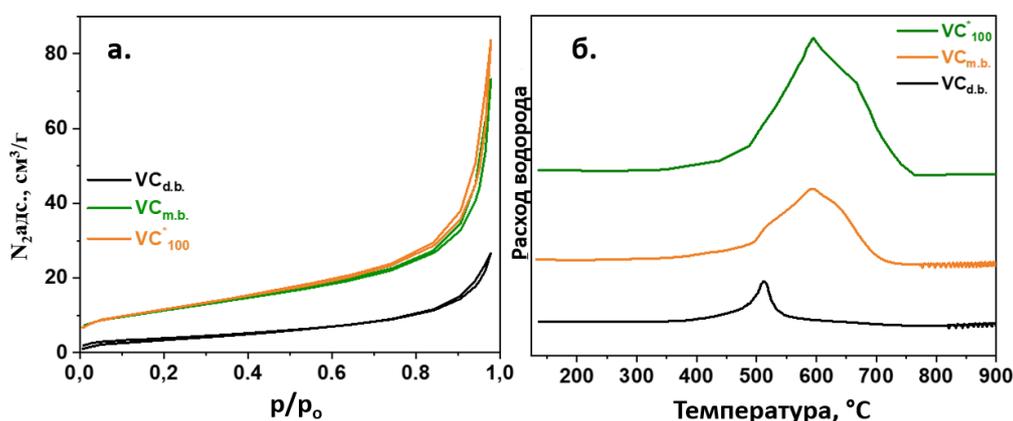


Рисунок 76. Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (а) и профили H_2 -ТПВ (б) для катализаторов $VC_{m.b.}$, $VC_{d.b.}$ и активированного VC^*_{100}

На рис. 75 (б) обнаружена фаза оксида ванадия (III), что хорошо коррелирует с результатами ПЭМ и РФА. На микрофотографиях активированного образца карбида ванадия не наблюдается значительных изменений морфологии; на поверхности гранецентрированного куба появляются кристаллические скопления, что указывает на роль активации в увеличении содержания оксида на поверхности карбида ванадия (рис. 75в, г). На основе СЭМ-

микрофотографий можно предположить, что активация катализатора не приводит к изменению его кристаллической структуры, но увеличивает содержание активной фазы в виде оксидной оболочки на поверхности карбида [208], [209].

Исследование текстурных характеристик образцов $VC_{m.b.}$, $VC_{d.b.}$ и активированного VC^*_{100} выполнено методом адсорбции-десорбции азота (рис. 76а). Анализ изотерм показал, что все изученные материалы характеризуются изотермами II типа с петлей гистерезиса H3, что свидетельствует о наличии щелевидных пор [210]. В табл. 26 представлены результаты расчета удельной поверхности, размера и объема пор карбидов ванадия. Размер пор для всех образцов имеет близкие значения и составляет 9,8, 8,2 и 9,0 нм для $VC_{m.b.}$, $VC_{d.b.}$ и активированного образца VC^*_{100} соответствует мезопорам.

Таблица 26. Текстурные характеристики катализатора

образец	$S_{в\text{ет}}$, м ² /г	Размер пор, нм	Площадь поверхности, см ³ /г
$VC_{d.b.}$	13,9	9,8	0,0340
$VC_{m.b.}$	30,4	8,3	0,0834
VC^*_{100}	31,6	9,0	0,0941

Важно отметить, что карбиды изначально являются непористыми материалами, а поры в образцах в основном образованы агломерацией частиц [211], что хорошо видно на СЭМ-изображениях (рис. 75). Удельная поверхность перечисленных образцов была оценена по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и составила 13,9, 30,4 и 31,6 м²/г для $VC_{d.b.}$, $VC_{m.b.}$ и активированного образца VC^*_{100} соответственно [212].

Для образцов $VC_{m.b.}$ и VC^*_{100} значение площади поверхности больше, чем в случае $VC_{d.b.}$. Предположительно, это связано с наличием остаточного непрореагировавшего углерода при синтезе катализатора. С другой стороны, вторичное СВЧ-облучение приводит к спеканию и агломерации частиц, увеличивая их размер. Неполная реакция в случае $VC_{m.b.}$ хорошо согласуется с результатами РФА, которые показывают небольшое количество промежуточного продукта синтеза - оксида ванадия V_2O_3 .

Для более детального изучения влияния активации на свойства полученных карбидных катализаторов методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ-Н₂) были проанализированы исходные карбиды и активированный образец. Профили ТПВ-Н₂ образцов $VC_{d.b.}$, $VC_{m.b.}$ и активированного образца VC^*_{100} представлены на рис. 76б. Результаты ТПВ-Н₂ являются сравнительными и сильно зависят от экспериментальных условий, но они позволяют провести сравнительную оценку количества оксидов ванадия, образовавшихся в ходе активации атмосферным кислородом.

Для образца VC_{d.b.} профиль содержит один максимум при 511,2 °С, который может быть связан с восстановлением поверхностных оксидов, достаточно быстро формирующихся при контакте карбидов с воздухом и регистрируемых, в том числе, методом РФЭС. По сравнению с другими образцами интенсивность пика восстановления для двукратно прокаленного образца невелика, что также подтверждается расчетом потребления водорода на массу катализатора, составившего 125 μмоль/мг. Как известно из данных РФА, VC_{d.b.} содержит чистую карбидную фазу, однако согласно данным ТПВ-Н₂ и РФЭС, карбид ванадия покрыт оксидным слоем. Предполагается, что поверхностная форма ванадия состоит из терминальной связи V=O [213].

Таблица 27. Расчет расхода водорода на массу катализатора VC*₁₀₀

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

В профиле образца VC_{m.b.} наблюдается один большой интенсивный пик, который с учетом результатов РФЭС можно отнести к оксиду ванадия (III), что согласуется с литературными данными [197]. Следует отметить, что этот пик дополнительно содержит небольшие плечи при более высоких и низких температурах восстановления, что может быть связано с восстановлением других оксидных форм ванадия, которые, согласно результатам РФЭС, также присутствуют в образце. 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. Это предположение хорошо коррелирует с данными РФЭС, согласно которым содержание оксидов ванадия для однократно прокаленного образца выше, чем для двукратно прокаленного.

Для активированного образца максимум профиля имеет незначительное смещение, процесс восстановления протекает в интервале от 452,2 до 769,7 °С, достигая максимума при 594,3 °С (табл. 27) [109]. В целом важно отметить, что профили для активированного и однократно прокаленного образцов схожи, при этом пиковая интенсивность активированного образца значительно выше. Таким образом, при переходе от однократно прокаленного к активированному образцу поглощение водорода увеличивается более чем в 2 раза - с 465 μмоль/мг до 971 μмоль/мг.

Учитывая, что согласно результатам РФА, в активированном образце не появляются новые индивидуальные фазы оксида ванадия, можно предположить, что активация приводит к

более интенсивному окислению всей поверхности карбида. Таким образом, полученные профили ТПВ-Н₂ подтверждают успешную активацию карбидов с формированием катализаторов, содержащих значительное количество оксидной фазы.

4.3.2. Окисление модельных смесей

Исследование направлено на изучение взаимосвязи между гидрофобными свойствами карбидных катализаторов, их устойчивостью к агрегации и каталитической активностью в реакциях окислительной десульфурзации.

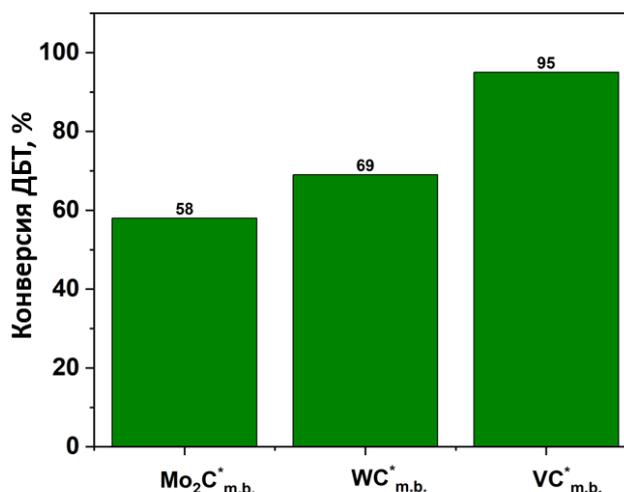


Рисунок 77. Каталитическая активность синтезированных карбидов (Mo, W, V) которые активировали при температуре 100°C

Предварительные каталитические испытания с активированными карбидами молибдена, вольфрама и ванадия были проведены в оптимальных условиях, установленных для процесса окислительного обессеривания гипохлоритом натрия. Как показано на рис. 77, карбиды молибдена и вольфрама демонстрируют значительно более низкую каталитическую активность по сравнению с карбидом ванадия. В связи с этим, последующие исследования были сфокусированы на изучении процесса окисления в присутствии карбида ванадия.

Для установления влияния термической активации на каталитические свойства процесс окисления модельного топлива проводили с использованием как исходных карбидных материалов, так и образцов, прошедших термическую активацию при 50, 100 и 150 °C. В качестве сравнительного катализатора использовали оксид ванадия(V), способный формировать пероксокомплексы при взаимодействии с гипохлоритом натрия, что должно обеспечивать каталитическую активность в процессе окисления. Данный подход позволяет верифицировать гипотезу о том, что каталитические активные центры в карбидных системах находятся на поверхностном оксидном слое.

Оценку каталитической активности проводили в реакции окисления модельной смеси, представляющей собой раствор дибензотиофена в н-додекане с исходной концентрацией серы

500 ppm. 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.

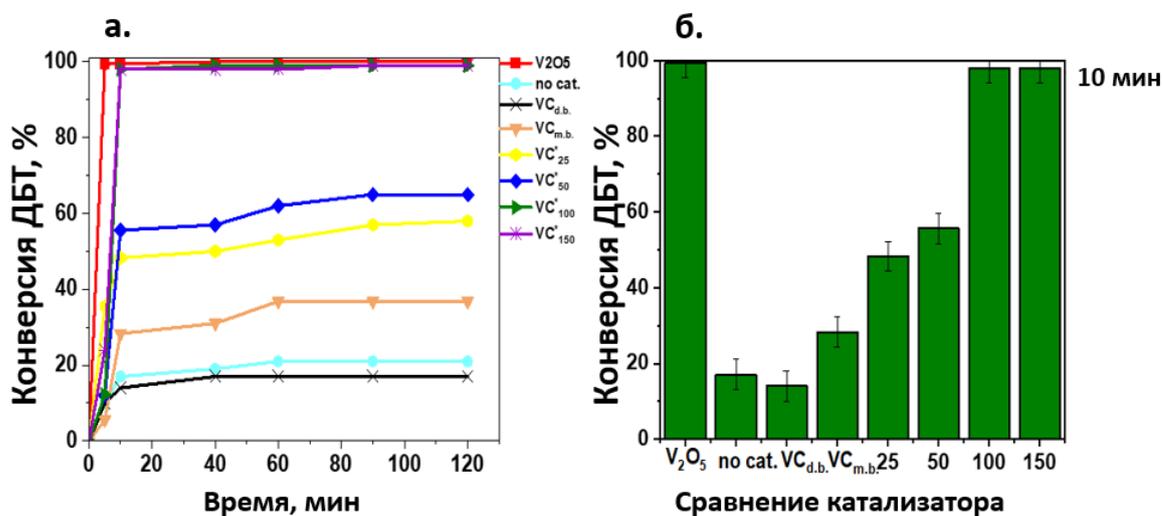


Рисунок 78. Результаты сравнительных испытаний каталитических систем. Условия окисления: (а, б) 25 °С, 1 мас.% катализатора, молярное соотношение O:S = 8:1, CH₃CN 1 мл, 1500 об/мин

Как видно из данных, представленных на рис. 78 (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 оксида ванадия его не удалось выделить из реакционной среды, что указывает на переход катализатора в гомогенную фазу. Возможные стадии растворения оксида ванадия(V) представлены в уравнениях 12-15. Следует отметить, что высокая основность среды приводит к растворению оксида ванадия(V) и потере катализатора. Аналогичные результаты наблюдались в предыдущих исследованиях. Таким образом, несмотря на высокую каталитическую активность, применение оксида ванадия(V) непрактично из-за его растворения и невозможности повторного использования.



Следует отметить, что в отсутствие катализатора гипохлорит натрия слабо окисляет дибензотиофен: конверсия субстрата не достигает 20%. В случае использования двукратно прокаленного карбида ванадия конверсия ДБТ оказалась даже ниже, чем в опыте без катализатора. Это, по-видимому, является результатом нецелевых расходов на окисление поверхности карбида. В то же время присутствует однократно прокаленный карбид, который,

согласно данным РФЭС, содержит больше окисленных форм ванадия на поверхности, и конверсия ДБТ достигает значений, сопоставимых с холостым опытом.

Все полученные результаты демонстрируют более высокую каталитическую активность активированных карбидов по сравнению с исходным однократно прокаленным карбидом. Активация карбида при контакте с воздухом увеличивает содержание оксидов ванадия на его поверхности, которые являются активной фазой катализатора. Важно отметить, что повышение температуры активации карбида от 25°C до 100°C приводит к монотонному увеличению конверсии ДБТ. Это может быть связано с тем, что при повышении температурной активации увеличивается содержание активной фазы в виде оксидов ванадия, в частности оксида ванадия(V). В то же время дальнейшее повышение температуры со 100°C до 150°C практически не влияет на активность катализатора и конверсию субстрата, что может быть связано с насыщением поверхностного слоя оксидами ванадия.

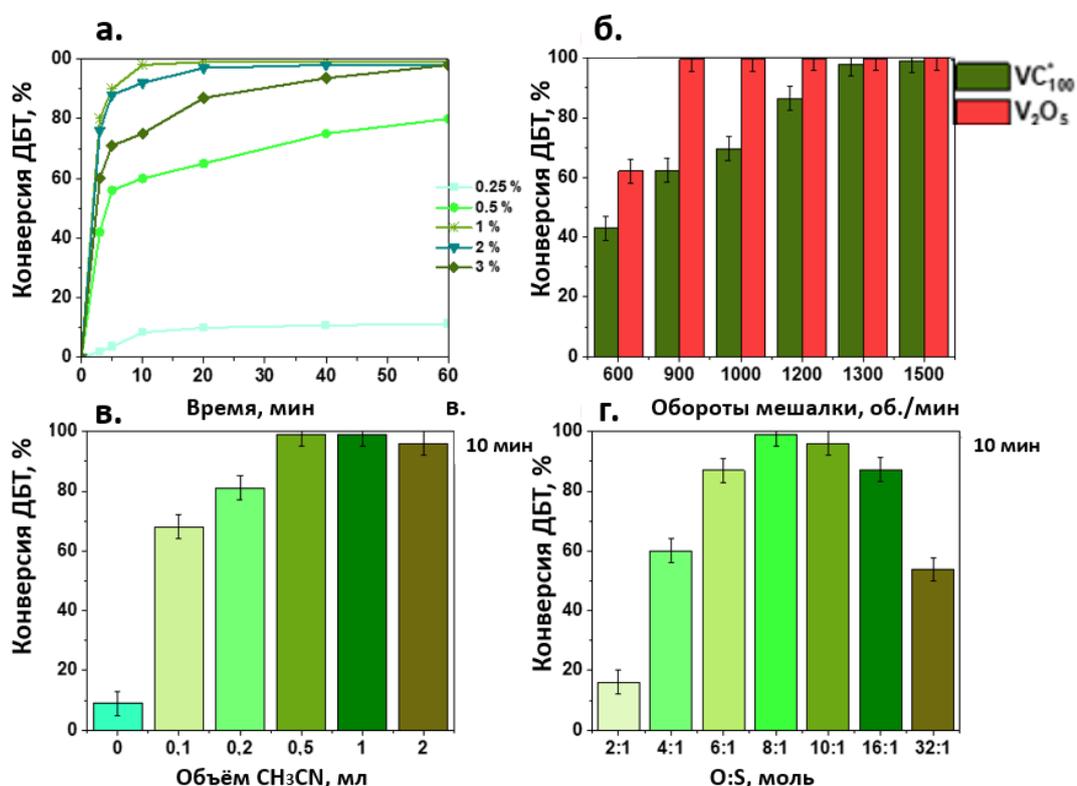


Рисунок 79. Исследование влияния параметров процесса на конверсию дибензотиофена.(а) Влияние массы катализатора: мольное O:S = 8:1, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин.(б) Влияние скорости перемешивания: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 8:1, CH₃CN 1 мл, время реакции 10 мин.(в) Влияние объема ацетонитрила: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 8:1, скорость перемешивания 1500 об/мин.(г) Влияние мольного соотношения окислитель:сера: 1 мас.% катализатора, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин

Интересно отметить, что конверсия ДБТ в присутствии исходного карбида ванадия и образцов, активированных при низких температурах (25-50°C), в начале процесса резко увеличивается, а затем практически не меняется. Это может быть обусловлено тем, что в данных

образцах (с ненасыщенной оксидами поверхностью) часть гипохлорита натрия может расходоваться при окислении поверхности. Таким образом, в качестве наилучшего катализатора для дальнейших исследований был выбран образец карбида ванадия, активированный при температуре 100°C.

Зависимость конверсии дибензотиофена от дозировки катализатора представлена на рисунке 80а. Согласно полученным результатам, оптимальной дозировкой катализатора можно считать 1 мас.%. Снижение концентрации катализатора в реакционной системе приводит к уменьшению конверсии ДБТ, что обусловлено сокращением количества доступных активных центров и соответствующим снижением скорости окислительного процесса. Так, при дозировке 1 мас.% полное окисление субстрата достигается за 10 минут, тогда как при дозировке 0,5 мас.% за это же время окисляется около 60% субстрата. Дальнейшее снижение дозировки до 0,25 мас.% приводит к еще более значительному уменьшению конверсии ДБТ. Интересно отметить, что при резком увеличении дозировки катализатора до 2 и 3 мас.% соответственно наблюдается снижение конверсии ДБТ. Это уменьшение конверсии, по-видимому, может быть связано с тем, что при высоких дозировках часть гипохлорита расходуется на окисление остаточного ванадия в форме карбида на поверхности катализатора.

Исследование влияния скорости перемешивания на эффективность окисления ДБТ проводили с использованием двух каталитических систем: активированного карбида ванадия и оксида ванадия(V) (рис. 79б). Установлено, что для активированного карбида ванадия увеличение скорости перемешивания с 600 до 1300 об/мин приводит к росту конверсии ДБТ, тогда как дальнейшее повышение скорости до 1500 об/мин не влияет на эффективность процесса. Данная зависимость свидетельствует о переходе реакции в кинетическую область при достижении порогового значения скорости перемешивания 1300 об/мин.

В случае оксида ванадия(V) конверсия ДБТ остается стабильной (100%) во всем исследованном диапазоне скоростей перемешивания (900-1500 об/мин), что характерно для гомогенного каталитического процесса, где скорость реакции не лимитируется диффузионными факторами. Наблюдаемые различия в поведении катализаторов подтверждают различную природу активных центров в исследуемых системах.

Исследование влияния количества ацетонитрила на процесс окисления показало его большую роль в экстракционном окислительном обессеривании (рис. 79в). В отсутствие ацетонитрила реакция практически не протекает из-за агрегации каталитических частиц при введении гипохлорита натрия. Добавление даже 0,1 мл ацетонитрила приводит к резкому росту конверсии ДБТ, что связано с двумя факторами: предотвращением агрегации катализатора и экстракцией субстрата в полярную фазу.

Экспериментально установлено, что без катализатора и окислителя ацетонитрил экстрагирует 12% ДБТ, подтверждая возможность экстракционной стадии процесса. Дальнейшее увеличение объема ацетонитрила до 1,5 мл способствует росту конверсии, что свидетельствует об экстрактивно-окислительном механизме, при котором субстрат сначала переходит в фазу экстрагента, а затем окисляется. Если бы функция ацетонитрила ограничивалась только стабилизацией катализатора, изменение его объема не влияло бы на конверсию. Незначительное снижение эффективности при 2 мл ацетонитрила объясняется разбавлением окислителя. Полученные данные подтверждают, что в исследуемой системе реализуется механизм экстрактивного окислительного обессеривания с последовательной экстракцией и окислением субстрата в полярной фазе.

Дозировка окислителя имеет большое значение. В данной работе дозировка гипохлорита натрия варьировалась в широком диапазоне мольных соотношений окислитель:сера от 2:1 до 32:1 (рис. 79г). Самая низкая дозировка окислителя соответствует требуемому стехиометрическому соотношению окислитель/сера, а высокие дозировки предназначены для изучения возможности окисления высокосернистого сырья, где избыток окислителя по отношению к количеству катализатора резко возрастает из-за высокого содержания серы. Анализ влияния количества окислителя показал, что при низких значениях мольного соотношения O:S (2:1-4:1) наблюдается недостаточная степень превращения ДБТ. Данный эффект может быть связан с низкой концентрацией гипохлорита натрия в ацетонитрильной фазе, что снижает скорость окислительного процесса. При увеличении дозировки окислителя происходит рост конверсии субстрата, что связано с повышением концентрации окислителя в фазе экстрагента. Оптимальной дозировкой в выбранных условиях является 8-кратный мольный избыток гипохлорита натрия. Следует отметить, что дальнейшее увеличение дозировки гипохлорита натрия до 32:1 приводит к постепенному снижению конверсии ДБТ, что обусловлено визуально наблюдаемой агрегацией частиц катализатора при большом избытке водной фазы и фиксированном объеме ацетонитрила.

На рис. 80а представлена зависимость конверсии дибензотиофена (ДБТ) от температуры реакции. Процесс окисления проводили в диапазоне температур от 15 °С (охлаждаемый раствор) до 50 °С. Результаты демонстрируют, что наиболее оптимальной является температура (25 °С), при которой достигается максимальная скорость процесса: конверсия 70% наблюдается уже через 1 мин. Проведенные исследования выявили сложную зависимость эффективности окисления ДБТ от температуры процесса. Снижение температуры до 15 °С хотя и уменьшает скорость реакции, но не препятствует достижению полной конверсии субстрата в течение 10 минут. Напротив, повышение температуры свыше 25 °С приводит к существенному снижению степени превращения. При температурах 40-50 °С наблюдается выход кинетической кривой на

плато, свидетельствующий о практически полном прекращении окислительного процесса. Обнаруженная закономерность может быть объяснена термической нестабильностью гипохлорита натрия, которая проявляется в его разложении при повышенных температурах. Полученные результаты демонстрируют целесообразность проведения процесса окисления в мягких температурных условиях, не превышающих 30°C, что позволяет минимизировать деструкцию окислителя при сохранении высокой эффективности обессеривания.

В работе изучали дополнительно возможность окисления дибензотиофена в присутствии карбида ванадия с использованием других окислителей – пероксида водорода, трет-бутилгидропероксида. Все изученные окислительные системы демонстрируют высокую эффективность при окислении ДБТ, что подтверждает возможность создания высокоэффективных каталитических систем на основе карбидов ванадия для окислительного обессеривания с применением окислителей различной химической природы. Следует отметить, что в отличие от гипохлорита натрия, способного участвовать в реакциях с образованием как радикальных частиц, так и пероксокомплексов, для пероксида водорода и трет-бутилгидропероксида, согласно литературным данным [214], характерен преимущественно механизм с образованием пероксокомплексов. Близкие значения конверсии ДБТ, достигнутые с использованием окислителей различной химической природы, позволяют предположить универсальный механизм процесса, протекающий через стадию образования пероксокомплексов.

Поскольку нефтяные фракции характеризуются значительным разбросом по исходному содержанию серы (от сотен до десятков тысяч ppm), для оценки перспектив практического применения метода необходимо было изучить влияние данного параметра (рис. 80в). При низкой начальной концентрации серы (100 ppm) наблюдается низкая скорость реакции, что, вероятно, связано с разбавлением субстрата. Установленные стандартные условия окисления (дозировка катализатора, объем ацетонитрила) являются оптимальными для сырья с содержанием серы 500–1000 ppm.

В случае высокосернистого сырья (10000 ppm) конверсия ДБТ существенно снижается. Этот эффект обусловлен совокупностью факторов: во-первых, высокая концентрация серы при сохранении мольного соотношения окислитель:сера приводит к резкому увеличению соотношения окислитель:катализатор, что, как показано ранее, негативно влияет на процесс вследствие агрегации частиц катализатора. Во-вторых, снижение конверсии может быть связано с насыщением ацетонитрильной фазы продуктом окисления (сульфоном ДБТ), что затрудняет дальнейшую экстракцию субстрата. Таким образом, для окисления высокосернистого сырья требуется оптимизация условий, включая дозировки катализатора и окислителя, а также объем экстрагента.

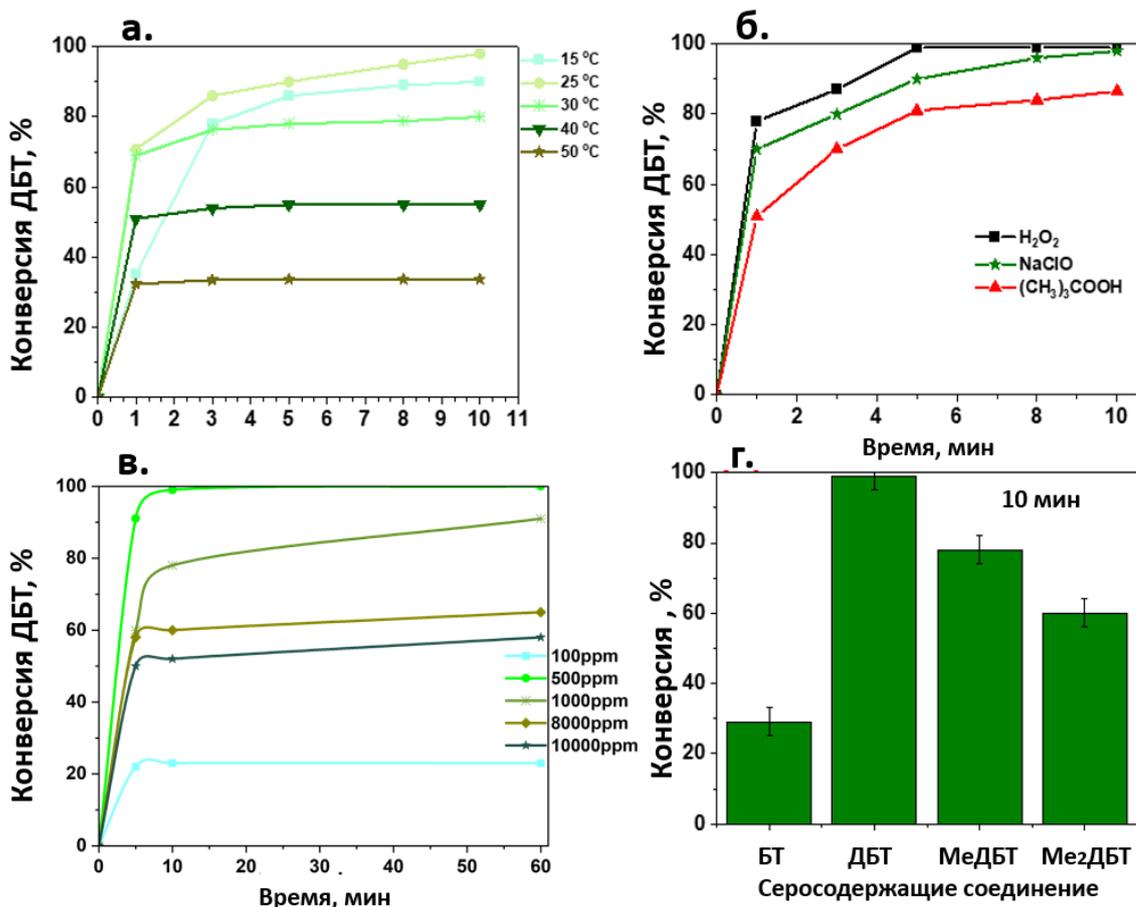


Рисунок 80. (а) Кинетические кривые при различных температурах: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 8:1, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин. (б) Окисление различными окислителями: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 8:1, CH₃CN 1 мл. (в) Влияние начального содержания серы: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S= 8:1, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин. (г) Окисление различных серосодержащих соединений: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 8:1, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин

При окислении различных серосодержащих субстратов, встречающихся в нефтяных фракциях, лучше всего окисляется дибензотиофен за счет более высокой электронной плотности на атоме серы (рис. 80г). Стерические затруднения, возникающие при окислении метил-ДБТ и диметил-ДБТ, оказывают отрицательное влияние на окисление - процесс окисления протекает медленнее. Примечательно, что при увеличении электронной плотности и стерических затруднениях определяющим фактором является электронная плотность на атоме серы - чем выше электронная плотность, тем выше скорость реакции. Это хорошо видно по реакции окисления бензотиофена (электронная плотность 5,739), для которого отсутствуют стерические затруднения, но электронная плотность ниже, чем в случае ДБТ (электронная плотность 5,758) [215]. И если конверсия для ДБТ в фиксированных условиях составляет 100%, то для бензотиофена она уже 30%. В целом следует отметить, что полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными [216].

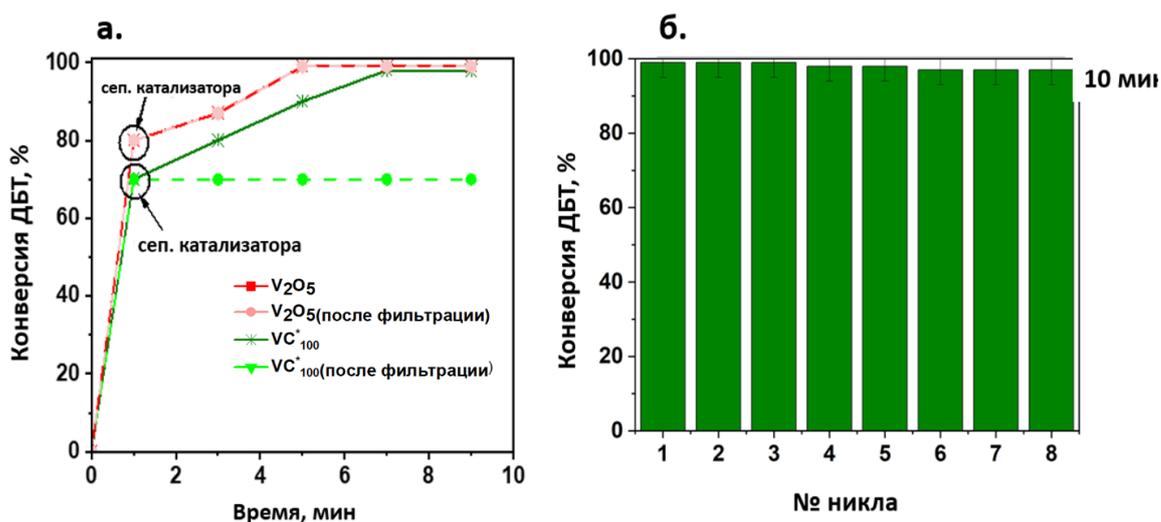


Рисунок 81. (а) Тест с «горячим» фильтрованием: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 8:1, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин. (б) Рецикл катализатора: 1 мас.% катализатора, мольное соотношение O:S = 6:1, CH₃CN 1 мл, скорость перемешивания 1500 об/мин

Для установления гетерогенного или гомогенного характера катализа был применен метод «горячего» фильтрования. После 1 минуты окисления реакцию останавливали, смесь фильтровали от катализатора, и полученный фильтрат продолжали перемешивать без катализатора. Данный тест проводили для активированного карбида ванадия и оксида ванадия (рис. 81а).

В случае активированного карбида ванадия реакция практически прекращается после фильтрования, о чем свидетельствует выход кинетической кривой на плато: конверсия ДБТ не изменяется после удаления катализатора. В случае оксида ванадия (V) конверсия ДБТ продолжает расти после фильтрации, что указывает на гомогенный характер, так как процесс окисления катализируется соединениями ванадия, растворенными в ацетонитрильной фазе.

Таким образом, в случае активированного карбида ванадия реакция носит гетерогенный характер, а в случае пентоксида - гомогенный. Использование карбида ванадия с оксидным слоем позволяет предотвращать вымывание активной фазы гипохлоритом натрия.

Для оценки возможности повторного использования катализатора проводили эксперименты с рециклом без регенерации катализатора. После завершения реакции модельное топливо отделяли от ацетонитрильной фазы, содержащей катализатор. К фазе ацетонитрила, содержащей отработанный катализатор, добавляли новую порцию модельного топлива и свежий окислитель для проведения последующего цикла окисления.

Данная методика позволила оценить стабильность катализатора в условиях многократного использования и установить возможность его многократного использования. Такой подход также обеспечивает определение устойчивости каталитической системы к дезактивации в процессе эксплуатации. Эксперименты проводили при мольном соотношении

окислитель:сера равном 6:1 для лучшего наблюдения изменений при пониженной конверсии. Следует отметить, что в течение 8 циклов окисления не наблюдалось снижения конверсии ДБТ (рис. 81б).

Сохранение конверсии в течение 8 циклов в сочетании с результатами испытания «горячей» фильтрации позволяет утверждать, что карбид ванадия демонстрирует высокую стабильность в процессе окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия.

Для установления механизма каталитического действия карбида ванадия (VC^{*100}) в процессе окислительного обессеривания гипохлоритом натрия были проведены исследования методом УФ-спектроскопии *in situ* с использованием 8-гидроксихинолина (8-HQ) в качестве высокоселективного комплексообразующего агента для детектирования растворенных частиц ванадия (V). Методика УФ-анализа [217] включала мониторинг формирования пероксованадиевых комплексов. Было показано, что при добавлении гипохлорита натрия к раствору, содержащему ванадат-ионы и 8-гидроксихинолин, в УФ-спектре наблюдается появление характерного плеча в области ~ 240 нм. Следует отметить, что этот результат хорошо сходится с тем, который наблюдается при использовании пероксида водорода – окислителя, для которого достоверно установлена способность к образованию стабильных пероксованадиевых комплексов (рис. 82а). Появление идентичного пика поглощения в случае с гипохлоритом позволяет с большой долей вероятности сделать вывод о том, что гипохлорит натрия также приводит к образованию ванадиевых пероксокомплексов в растворе. Данный процесс протекает через комплексообразование, а не через радикальный путь, что подтверждается отсутствием в спектрах признаков деградации органического лиганда (8-HQ) и образованием хорошо определяемого координационного соединения.

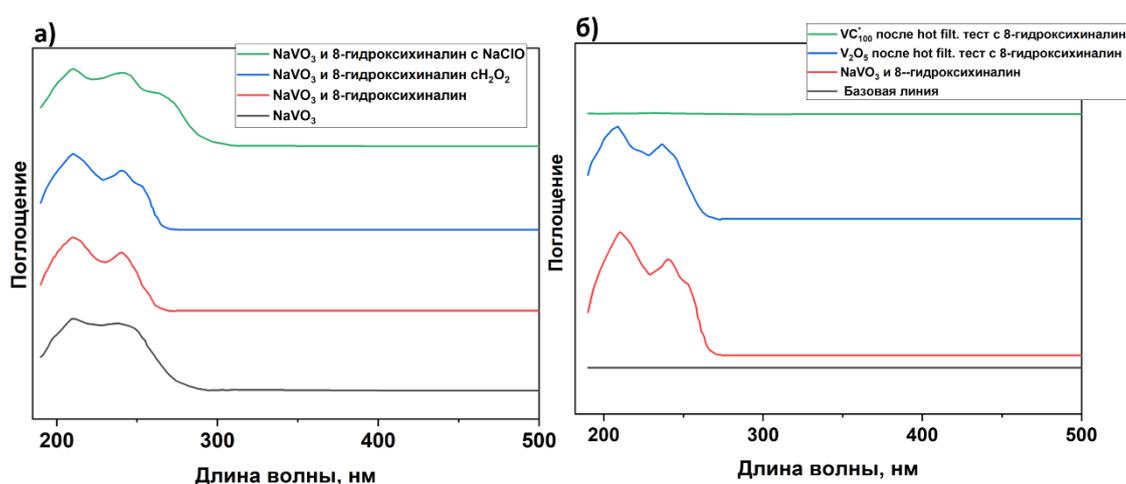


Рисунок 82. (а) Анализ гомогенности катализа в УФ-видимом диапазоне с лигандом 8-HQ. (б) Мониторинг *in situ* комплексообразования и окислительной деградации ванадия(V) методом УФ-Видимой спектроскопии

Результаты теста «горячей» фильтрации однозначно показали, что удаление твердого катализатора VC из реакционной смеси приводит к выходу кривой конверсии ДБТ на плато. В

отличие от пентоксида ванадия (V_2O_5), для которого наблюдалось полное визуальное растворение и продолжение реакции после фильтрации, в случае VC не было зафиксировано ни визуальных изменений, ни увеличения конверсии дибензотиофена (рис. 82 б). Высокочувствительный УФ-анализ фильтратов после теста горячей фильтрации дополнительно подтвердил эти наблюдения.

Для системы V_2O_5 в спектре фильтрата после добавления 8-гидроксихинолина наблюдалась интенсивная полоса поглощения в области 220-280 нм, характерная для комплекса ванадий(V)-8-гидроксихинолин. Это служит доказательством выщелачивания активных частиц ванадия в раствор и подтверждает гомогенный механизм катализа для V_2O_5 . Для системы VC^{*100} спектр фильтрата после добавления 8-гидроксихинолина был идентичен базовой линии (базовая линия была записана для фонового раствора, содержащего ацетонитрил, воду, гипохлорит натрия, дибензотиофен и 8-гидроксихинолин, этот состав идентичен реакционной смеси после горячей фильтрации, но за вычетом самого катализатора такой подход позволяет "вычесть" вклад в поглощение от всех компонентов реакции, кроме целевого комплекса ванадий-8-гидроксихинолин), и не содержал каких-либо полос поглощения в характерной для ванадийсодержащих комплексов. Совокупность данных, полученных методами горячей фильтрации и УФ-спектроскопии, позволяет с высокой достоверностью заключить, что карбид ванадия функционирует как гетерогенный катализатор. Несмотря на то, что гипохлорит натрия, как и пероксид водорода, способен в растворе образовывать пероксованадиевые комплексы (что свидетельствует в пользу ионного механизма с комплексообразованием), активные центры на поверхности VC^{*100} остаются стабильно закрепленными на протяжении всего реакционного цикла. Отсутствие детектируемого выщелачивания исключает вклад гомогенного катализа в общую конверсию, что подтверждает поверхностный ионный механизм протекания реакции окисления на границе раздела фаз «катализатор VC^{*100} – раствор».

Энергию активации окисления дибензотиофена определяли из зависимости скорости реакции от температуры при 15, 20 и 25°C соответственно. Полученные кинетические данные при трех различных температурах были использованы для построения графика в координатах Аррениуса (рис. 83). Наблюдаемая линейная зависимость на графике натурального логарифма константы скорости реакции от обратной температуры подтверждает применимость уравнения Аррениуса для данной каталитической системы.

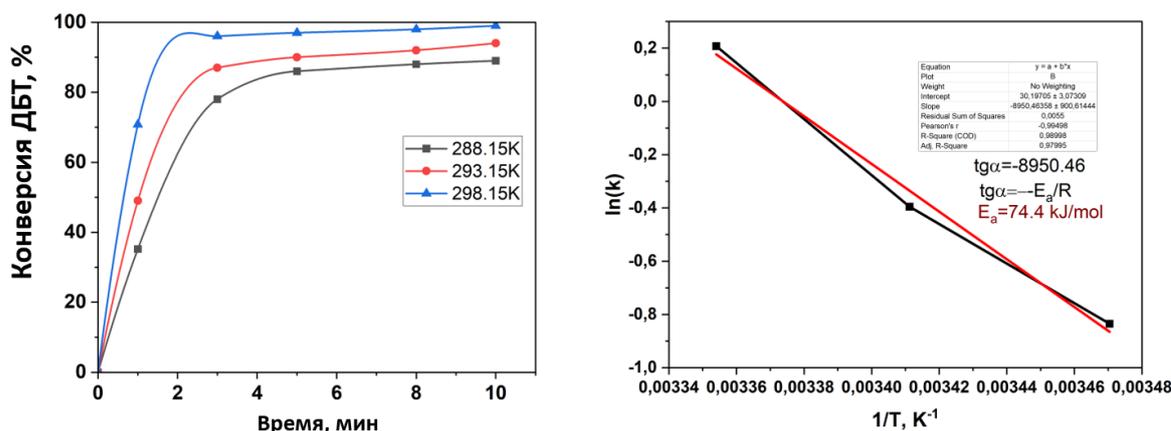


Рисунок 83. Расчет энергии активации окисления дибензотиофена в присутствии карбида ванадия с гипохлоритом натрия

Рассчитанное значение энергии активации для реакции, катализируемой материалом VC^{*}_{100} , составляет $74,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Значение E_a является типичным для реакций окисления, катализируемых материалами на основе переходных металлов [214] [215].

На основании полученных результатов каталитических экспериментов и физико-химического анализа катализатора можно предложить следующую схему процесса (рис. 84). При смешении модельного топлива и ацетонитрила, содержащего катализатор, на первом этапе происходит экстракция части серосодержащего субстрата в ацетонитрильную фазу. При добавлении окислителя под действием гипохлорита натрия на поверхности карбида ванадия образуются соответствующие пероксокомплексы. Эти комплексы являются сильными окислителями и окисляют серосодержащий субстрат сначала до сульфоксида, который представляет собой нестабильное соединение и далее быстро окисляется до сульфона. Благодаря своей высокой полярности, образовавшийся сульфон остается в ацетонитрильной фазе, в которую экстрагируется исходный серосодержащий субстрат.

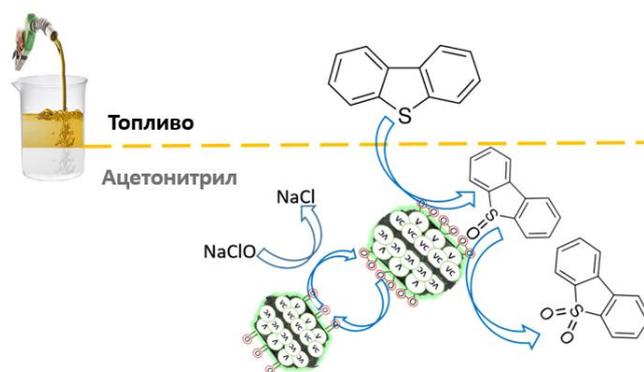


Рисунок 84. Схематическое изображение процесса окисления с катализатором VC^{*}_{100}

Таким образом, на основании проведенных исследований по применению карбидов переходных металлов для окисления серосодержащих субстратов гипохлоритом натрия можно сделать следующие выводы:

- предложен высокоактивный катализатор на основе карбида ванадия для процесса окислительного обессеривания модельных топливных систем с применением гипохлорита натрия. Впервые показана возможность мягкой активации карбида ванадия в токе воздуха для получения высокоэффективного катализатора окисления, содержащего поверхностные оксиды ванадия;
- установлен гетерогенный механизм катализа для карбида ванадия (VC^*_{100}) в процессе окислительного обессеривания. Комплексные исследования (тест горячей фильтрации и УФ-спектроскопия с 8-гидроксихинолином) подтвердили отсутствие выщелачивания активных центров ванадия в раствор, в отличие от эталонного катализатора V_2O_5 , работающего по гомогенному механизму;
- оптимизированы параметры процесса: определены оптимальные условия реакции - температура $25^\circ C$, дозировка катализатора 1 мас.%, мольное соотношение $O:S = 8:1$, объем ацетонитрила 1 мл. Установлено, что процесс протекает по механизму экстрактивного окисления с образованием пероксованадиевых комплексов на поверхности катализатора;
- продемонстрирована высокая стабильность катализатора VC^*_{100} , который сохраняет активность в течение 8 циклов без снижения конверсии ДБТ. Оксидный поверхностный слой служит активной фазой, в то время как карбидное ядро обеспечивает механическую стабильность и предотвращает полное растворение катализатора.

4.4. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракций

Поскольку реальные нефтяные фракции представляют собой сложные многокомпонентные смеси углеводородов, содержащие широкий спектр различных сероорганических соединений, испытания в условиях, моделирующих промышленные (или: в условиях, близких к технологическим), являются важным этапом для оценки перспективности любого катализатора. При переходе от модельных смесей к окислительному обессериванию реального сырья возникает ряд существенных осложняющих факторов. Во-первых, присутствующие в составе топлива алкилароматические и нафтеновые углеводороды способны конкурировать с целевыми субстратами за окислитель, снижая его эффективную концентрацию. Во-вторых, серосодержащие соединения в таком сырье часто встречаются в виде стерически затрудненных алкилзамещенных производных, которые обладают значительно более низкой реакционной способностью. Таким образом, исследование на реальном сырье является не только

логическим этапом исследования, но и необходимым условием для полноценной характеристики как самого катализатора, так и выбранных условий окисления.

Исследования на реальном сырье были сфокусированы на гетерогенных катализаторах, которые удастся легко извлечь из реакционной среды и использовать повторно, что обуславливает практическую значимость исследования.

4.4.1. Окисление прямогонной дизельной фракции в присутствии катализаторов Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂

Было проведена серия экспериментов по окислительному обессериванию реальной прямогонной дизельной фракции с исходным содержанием серы 10100 ppm в присутствии катализаторов Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂ (рис. 85).

Процесс окислительного обессеривания проводили в два последовательных этапа: на первом осуществляли непосредственное окисление серосодержащих соединений, а на втором – экстракцию образовавшихся продуктов (сульфонов) полярным растворителем. После этого проводили анализ очищенной дизельной фракции на общее содержание серы с последующим расчетом степени обессеривания. Для определения полноты удаления продуктов окисления серы использовали ИК-спектроскопию. Отсутствие характерных сигналов сульфонов в спектре очищенной фракции служило индикатором эффективности экстракции. Предварительно для оценки вклада экстракции был выполнен холостой опыт – экстракция метанолом без предварительного окисления. В этом случае содержание серы снизилось лишь до 8680 ppm (степень обессеривания 14%). Такая низкая эффективность обусловлена низкой полярностью исходных сероорганических соединений, большая часть которых остается в неполярной фазе дизельного топлива. Это подчеркивает ключевую роль стадии каталитического окисления, которое преобразует малополярные бензо- и дибензотиофены в полярные легко извлекаемые экстрагентами сульфоны.

В результате двухстадийного процесса, включающего окисление и последующую экстракцию, было показано, что ванадиевый катализатор обеспечивает более высокую степень обессеривания. В его присутствии содержание серы снизилось до 3030 ppm (степень обессеривания 70%), тогда как для молибденсодержащего катализатора лишь до 5760 ppm (степень обессеривания 43%).

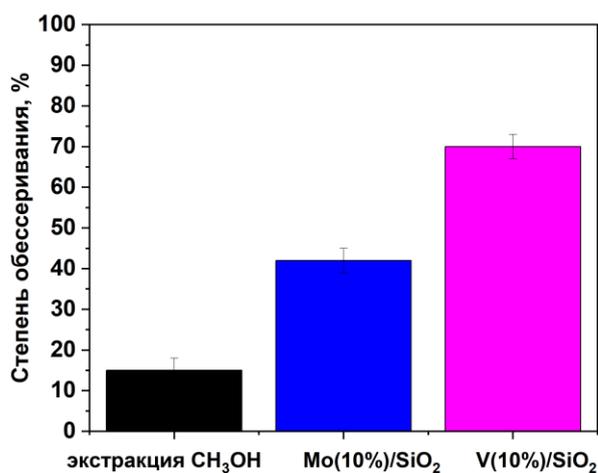


Рисунок 85. Окислительное обессеривание дизельной фракции в присутствии катализаторов Mo(10%)/SiO₂ и V(10%)/SiO₂. Условия окисления: $\omega(\text{кат.}) = 2\%$, мольное соотношение O:S = 4:1, CH₃CN 1 мл, 30 мин, 25 °C, экстракция метанолом 1:1 об.

Высокое содержание серы в сырье и, как следствие, необходимость использования больших количеств окислителя приводят к интенсивному выщелачиванию активной фазы в случае Mo(10%)/SiO₂, что было показано ранее при окислении модельных смесей. Это объясняет его более низкую каталитическую активность. В то же время, ванадиевый катализатор V(10%)/SiO₂ продемонстрировал значительно более высокую стабильность, что подтверждается его эффективностью, превышающей показатель молибденового аналога более чем на 30%.

На рис. 86 представлены сравнительные ИК-спектры, иллюстрирующие ключевые стадии процесса окислительного обессеривания: исходная дизельная фракция, промежуточный продукт после каталитического окисления и конечный продукт после экстракционной очистки.

Спектр исходной фракции характеризуется доминированием интенсивных полос, соответствующих насыщенной углеводородной матрице алифатических соединений. Наиболее интенсивные полосы асимметричных валентных колебаний C-H связей в CH₂ и CH₃ группах наблюдаются при 2927 см⁻¹, а симметричных валентных колебаний при 2852 см⁻¹. Деформационные асимметричные и симметричные колебания данных групп проявляются при 1460 и 1380 см⁻¹, что указывает на высокое содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов. Наличие четкой полосы при 721 см⁻¹ (маятниковые колебания (CH₂)_n при n ≥ 4) является прямым свидетельством присутствия длинноцепочечных нормальных алканов, характерных для дизельных фракций. Наблюдаются также низкочастотные полосы, характерные для ароматических структур: при 810, 780 и 750 см⁻¹, соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям C-H связей в различных типах замещенных бензольных колец. Это указывает на присутствие в дизельной фракции алкилзамещенных ароматических соединений, что типично для прямогонных фракций. Полосы деформационных колебаний углеводородного

скелета в области $523-697\text{ см}^{-1}$ соответствуют различным деформационным колебаниям C-C связей в алкановых и нафтеновых структурах. В частности, пик при 629 см^{-1} может быть связан с деформационными колебаниями скелета с возможным участием S-C связей в алифатических сульфидах (R-S-R'). Наличие указанных полос подтверждает сложный углеводородный состав фракции, включающий парафиновые, нафтеновые и ароматические компоненты. Характеристическая полоса низкой интенсивности при 748 см^{-1} может быть отнесена к асимметричным валентным колебаниям C-S связей ($\nu_{\text{ас. C-S}}$) в ароматических сульфидах, таких как бензо- и дибензотиофен [218], что указывает на присутствие в сырье целевых субстратов, не подвергшихся полному окислению.

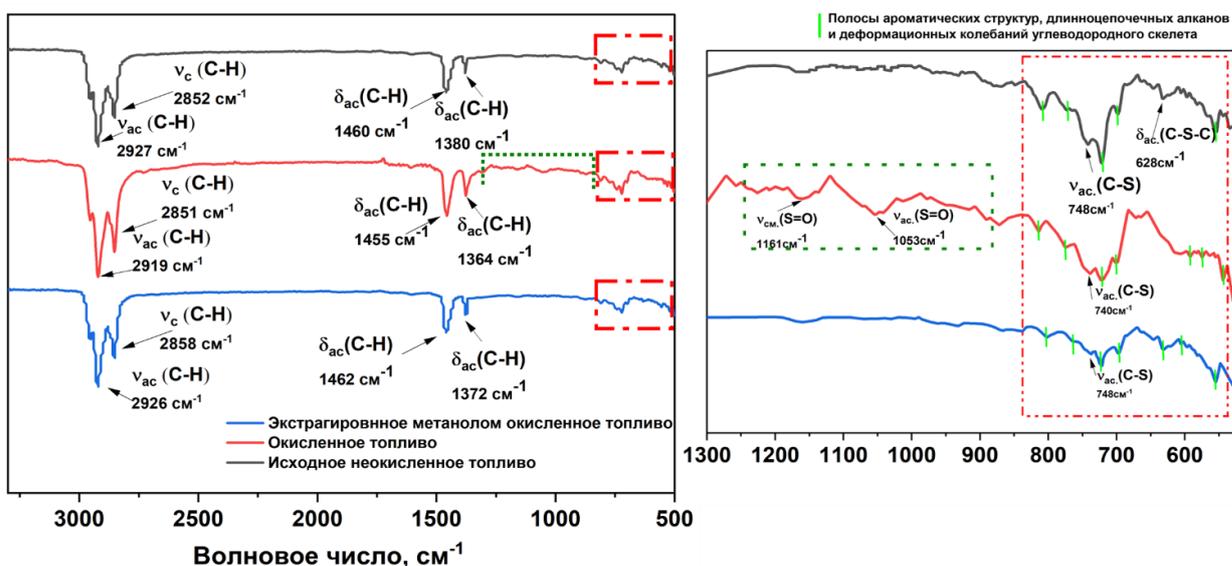


Рисунок 86. ИК-спектры на различных стадиях окислительного обессеривания дизельной фракции при окислении в присутствии катализатора $V(10\%)/SiO_2$.

В спектре окисленного образца появляется дублета полос, характерных для продуктов окисления: асимметричное валентное колебание S=O групп сульфонов при 1053 см^{-1} и симметричное валентное колебание при 1161 см^{-1} . Появление этих полос служит прямым спектроскопическим доказательством окисления сероорганических соединений до соответствующих сульфонов [219].

Для количественной оценки разрыва C-S связей в ходе каталитического окисления был проведен анализ интегральной площади пика в области 748 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям C-S связей. Для компенсации различий в толщине слоя образца площадь данного пика была отнесена к площади реперной полосы валентных колебаний C-H связей CH_2 -групп при 2927 см^{-1} . Расчет показал, что относительная интегральная площадь $S(748)/S(2927)$ снизилась с 0,0832 для исходной фракции до 0,0350 для окисленного образца, что соответствует уменьшению на 58%. Это количественное изменение подтверждает эффективное удаление ароматических сероорганических соединений в процессе окислительного обессеривания, сопровождающееся снижением интенсивности C-S связей.

После экстракции метанолом полосы сульфонов (1053 и 1161 см^{-1}) практически полностью исчезают, что свидетельствует об эффективности удаления полярных продуктов окисления. При этом спектр очищенной фракции в области валентных колебаний С-Н ($2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$) сохраняется практически неизменным, что подтверждает селективность процесса по отношению к серосодержащим соединениям и отсутствие значимого воздействия на углеводородный состав топлива.

Полученные на реальном сырье результаты хорошо согласуются с данными, полученными на модельной смеси, подтверждая эффективность выбранных каталитических систем. Таким образом, катализатор $\text{V}(10\%)/\text{SiO}_2$ проявляет значительно высокую активность в процессе окислительного обессеривания, чем $\text{Mo}(10\%)/\text{SiO}_2$ за счет более высокой стабильности в избытке гипохлорита натрия. Это позволяет сделать вывод о предпочтительности использования ванадийсодержащих катализаторов в процессе окислительного обессеривания реальных высокосернистых углеводородных фракций.

Следует отметить, что относительно меньшая степень обессеривания по сравнению с модельными смесями объясняется ряд факторами. Например, сложный состав сырья – дизельное топливо содержит сероорганические соединения, такие как бензотиофен и алкилзамещенные производные бензо- и дибензотиофены, которые окисляются в более жестких условиях. Другим фактором может быть выщелачивание активной фазы катализатора в избытке гипохлорита натрия при окислении высокосернистого сырья.

Учитывая более высокую стабильность к выщелачиванию ванадийсодержащих катализаторов на основе карбида ванадия, в дальнейшем исследовали процесс окислительного обессеривания прямогонной дизельной фракции в присутствии выбранного ранее (раздел 4.3.2.) образца активированного карбида ванадия VC^*_{100} .

4.4.2. Окисление прямогонной дизельной фракции в присутствии катализатора карбида ванадия (VC^*_{100})

В качестве объекта исследования использовалась высокосернистая прямогонная дизельная фракция с исходным содержанием серы 10700 ppm . Выбор сырья был обусловлен не только высокой концентрацией общей серы, но и тем, что сернистые соединения дизельной фракции представлены в основном инертными гетероароматическими соединениями.

Условия окисления были выбраны на основе экспериментов с модельным топливом. Учитывая, что реальное сырье характеризовалось значительно более высоким исходным содержанием серы, для предотвращения преждевременного насыщения фазы ацетонитрила продуктами окисления её объем был увеличен до 5 мл. Сравнительная зависимость степени обессеривания от времени для холостого эксперимента без катализатора и в присутствии катализатора VC^*_{100} представлена на рис. 87.

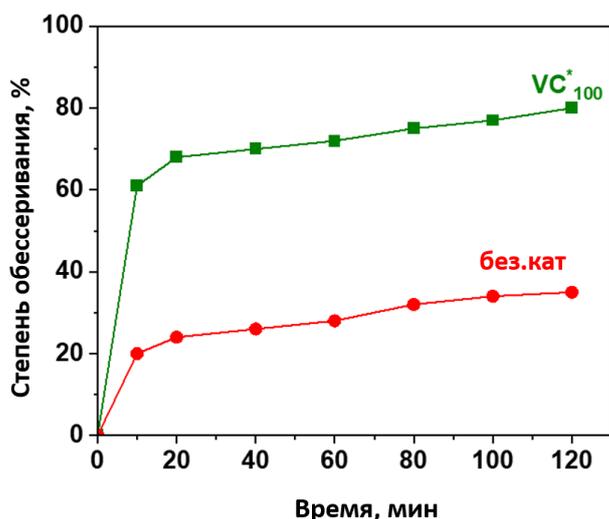


Рисунок 87. Зависимость степени обессеривания от времени окисления. Условия окисления: 5 мл дизельного топлива (10700 ppm S), 1 мас.% катализатора VC^*_{100} , мольное соотношение $NaClO:S = 8:1$, CH_3CN 5 мл, 1500 об/мин, 25 °С, экстракция метанолом 1:1 об.

Анализ полученных закономерностей показывает, что в течение первых 10 минут реакции наблюдается резкий рост степени обессеривания, что, по-видимому, связано с быстрым окислением наиболее реакционноспособных сульфидов и дибензотиофенов. Далее скорость процесса существенно замедляется, что объясняется вовлечением в реакцию более инертных субстратов – бензотиофена и его алкилпроизводных. Важно подчеркнуть, что эффективность процесса в присутствии катализатора (80%) существенно превышает результат, достигнутый без него (35%), что подтверждает ключевую роль катализатора в интенсификации окисления.

Для более глубокого изучения влияния катализатора не только на скорость окисления, но и на селективность процесса, был проведен сравнительный анализ исходной и очищенных дизельных фракций (как с катализатором, так и без него) методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС).

Согласно данным масс-спектрометрического анализа, исходная дизельная фракция представляет собой сложную смесь, содержащую сульфиды, меркаптаны, а также алкилзамещенные производные бензо- и дибензотиофена. Методом окислительного обессеривания удастся удалить основную долю этих сероорганических соединений из топлива.

Сравнительный анализ состава продуктов, проведенный методом ГХ-МС (табл. 28), выявил ключевое влияние катализатора на селективность процесса. Было установлено, что при

окислении без катализатора в системе образуются хлорорганические соединения, которые не фиксируются ни в исходной фракции, ни во фракции, которая подвергалась сероочистке в присутствии катализатора VC*₁₀₀.

Таблица 28. Результаты ГХ-МС анализа: идентифицированные соединения

Идентифицированные соединения	Время удерживания	Исходная фракция	Без кат.	VC* ₁₀₀
2,5-Диметилбензотиофен	17,98	+	+	+
2,5,7-Триметилбензотиофен	19,45	+	+	+
Ди-трет-Додецилдисульфид	20,35	+	+	-
2-этил-5,7-Диметилбензотиофен	20,77	+	+	+
4-Метилдибензотиофен	21,04	+	+	-
Трет-гексадекантиол	24,14	+	-	-
Трихлорацетат ундецилового спирта	11,76	-	+	-
1-Хлоргексадекан	13,15	-	+	-
1-Хлороктадекан	26,29	-	+	-
Бегенилбромид	27,33	-	+	-

Этот результат дает основания утверждать, что роль катализатора не ограничивается ускорением целевых реакций окисления серосодержащих соединений. Катализатор также оказывает существенное влияние на селективность всего процесса в целом, минимизируя протекание нежелательных параллельных реакций окисления углеводородных компонентов топлива с образованием хлорированных производных. Таким образом, использование катализатора VC*₁₀₀ не только повышает эффективность удаления серы, но и способствует улучшению качества очищенного топлива за счет снижения содержания в нем побочных хлорорганических примесей. В табл. 29 представлен сравнительный анализ известных каталитических систем для для окисления сероорганических соединений гипохлоритом натрия и результаты, полученные в настоящей работе.

Разработанные в работе ванадиевые катализаторы (V(10%)/SiO₂ и VC*₁₀₀) демонстрируют наивысшую эффективность в обработке реального высокосернистого сырья. В отличие от большинства сравниваемых систем, которые тестировались преимущественно на модельных смесях с умеренным содержанием серы (200–2000 ppm), при этом системы сохраняют высокую активность в многократных циклах (5–8 рециклов).

Таблица 29. Сравнительный анализ известных каталитических систем, способных окислять сероорганические соединения гипохлоритом натрия при комнатной температуре, с представленными в настоящей работе каталитическими системами

Катализатор	Субстрат (конц. серы)	Мольн. соотнош . O:S	Время, мин	Кол-во рециклов	С(ДБТ), %	Ссылка
Ионная жидкость [EimC ₄ SO ₃ H]NTf ₂	ДБТ (1600 ppm)	5:1	180	5	98	[154]
Mn-Co-Mo/Al ₂ O ₃	ДБТ (2000 ppm)	6.6:1	5	6	100	[155]
Mn-Ni-Mo/Al ₂ O ₃	ДБТ (2000 ppm)	6.6:1	5	6	100	[155]
MnO ₂ NPs/UiO-66	ДБТ (2000 ppm)	4:1	5	5	100	[156]
Ионная жидкость [C ₁₆ MIM][PMoO]	ДБТ (500 ppm)	5:1	20	6	100	[157]
Ni/активированный уголь (Ni/AC)	Дибутилсульфид (500 ppm)	6:1	10	5	93	[158]
Mn ₂ O ₄ /GO	ДБТ (2000 ppm)	4:1	2	6	100	[159]
Fe ₆ W ₁₈ O ₇₀ @ZrFe ₂ O ₅	ДБТ (1000 ppm)	н/д	40	5	98.2	[160]
SnO ₂ /SBA-15	ДБТ (2000 ppm)	8:1	20	6	94.5	[161]
7Mo-AK (MoO ₃ /KIT-6)	ДБТ (500 ppm)	6:1	20	6	100	[162]
15Mn/MIL-101	ДБТ (300 ppm)	10:1	50	6	100	[163]
10ZnТОК (ZnO/ТОК)	ДБТ (200 ppm)	12:1	30	6	100	[164]
MnO ₂ /g-C ₃ N ₄ -HA	ДБТ (200 ppm)	4:1	40	5	90	[165]
V(10%)/SiO ₂	ДБТ (2000 ppm)	6:1	5	5	100	Настоящая работа
VC* ₁₀₀	ДБТ (10000 ppm)	8:1	10	8	100	

Сравнительный анализ литературных данных свидетельствует о том, что в настоящей работе преодолено ключевое ограничение, характерное для многих известных подходов, а именно – осуществлён успешный переход от использования модельных смесей к эффективной очистке реального высокосернистого сырья. Данный результат представляет собой важный этап на пути к практической реализации технологии окислительного обессеривания.

5. 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.

6. Список литературы

1. Gevorgyan K.P., Polikarpova P.D. Oxidation of Sulfur Compounds by Sodium Hypochlorite over Molybdenum-Based Amphiphilic Catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63, № 4. P. 413–420.
2. Domashkina P.D., Gevorgyan K.P., Akopyan A. V. Oxidation of Organic Substrates with Sodium Hypochlorite (A Review) // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63, № 11. P. 1253–1273.
3. Gevorgyan K.P., Larionov V.I., Akopyan A. V., 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, № 12. P. 13831–13839.
4. Gevorgyan K.P., Anisimov A. V, Aghoyan A., Davtyan D., Akopyan A. V. High-Performance VC-Based Catalysts with Core–Shell-like Architecture for Room Temperature Oxidative Desulfurization of Fuels with Sodium Hypochlorite // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2025. Vol. 64, № 50. P. 24044–24060.
5. Zou C., Zhao Q., Zhang G., Xiong B. Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era // *Natural Gas Industry B*. 2016. Vol. 3, № 1. P. 1–11.
6. Lyu L., Fang L. A study on EC translation of BP statistical review of world energy 2022 from the perspective of schema theory // *Journal of Linguistics and Communication Studies*. 2023. Vol. 2, № 1. P. 10–14.
7. Pham D.D., Nguyen T.M., Ho T.H., Le Q. V, Nguyen D.L.T. Advancing hydrodesulfurization in heavy Oil: Recent developments, challenges, and future prospects // *Fuel*. 2024. Vol. 372. P. 132082.
8. Demirbas A., Alidrisi H., Balubaid M.A. API gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil // *Petroleum Science and Technology*. 2015. Vol. 33, № 1. P. 93–101.
9. Vakili M., Koutník P., Kohout J. Addressing hydrogen sulfide corrosion in oil and gas industries: A sustainable perspective // *Sustainability*. 2024. Vol. 16, № 4. P. 1661.
10. Dembaremba T.O., Majodina S., Walmsley R.S., Ogunlaja A.S., Tshentu Z.R. Perspectives on strategies for improving ultra-deep desulfurization of liquid fuels through hydrotreatment: Catalyst improvement and feedstock pre-treatment // *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. P. 807225.
11. Sikarwar P., Gosu V., Subbaramaiah V. An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels // *Reviews in Chemical Engineering*. 2019. Vol. 35, № 6. P. 669–705.
12. Kabe T., Qian W.H., Ogawa S., Ishihara A. Mechanism of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on Co-Mo/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ Catalyst by the Use of Radioisotope ³⁵S Tracer // *Journal of Catalysis*. 1993. Vol. 143, № 1. P. 239–248.

13. Ma X., Sakanishi K., Mochida I. Three-stage deep hydrodesulfurization and decolorization of diesel fuel with CoMo and NiMo catalysts at relatively low pressure // *Fuel*. 1994. Vol. 73, № 10. P. 1667–1671.
14. Yitzhaki D., Landau M. V, Berger D., Herskowitz M. Deep desulfurization of heavy atmospheric gas oil with CoMoAl catalysts effect of sulfur adsorption // *Applied Catalysis A: General*. 1995. Vol. 122, № 2. P. 99–110.
15. Andari M.K., Abu-Seedo F., Stanislaus A., Qabazard H.M. Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil // *Fuel*. 1996. Vol. 75, № 14. P. 1664–1670.
16. Vradman L., Landau M. V, Herskowitz M. Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed // *Catalysis Today*. 1999. Vol. 48, № 1–4. P. 41–48.
17. Ng F.T.T., Milad I.K. Catalytic desulphurization of benzothiophene in an emulsion via in situ generated H₂ // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 200, № 1–2. P. 243–254.
18. Shin S., Yang H., Sakanishi K., Mochida I., Grudoski D.A., Shinn J.H. Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over NiMoS/Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 205, № 1–2. P. 101–108.
19. Turaga U.T., Song C. MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil // *Catalysis Today*. 2003. Vol. 86, № 1–4. P. 129–140.
20. Pedernera E., Reimert R., Nguyen N.L., Van Buren V. Deep desulfurization of middle distillates: process adaptation to oil fractions' compositions // *Catalysis today*. 2003. Vol. 79. P. 371–381.
21. Choi K.-H., Kunisada N., Korai Y., Mochida I., Nakano K. Facile ultra-deep desulfurization of gas oil through two-stage or-layer catalyst bed // *Catalysis Today*. 2003. Vol. 86, № 1–4. P. 277–286.
22. Kunisada N., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I., Nakano K. Novel zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil // *Applied Catalysis A: General*. 2004. Vol. 269, № 1–2. P. 43–51.
23. Schmitz C., Datsevitch L., Jess A. Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator // *Chemical engineering science*. 2004. Vol. 59, № 14. P. 2821–2829.
24. Hubaut R., Altafulla J., Rives A., Scott C. Characterization and HDS activities of mixed Fe–Mo sulphides supported on alumina and carbon // *Fuel*. 2007. Vol. 86, № 5–6. P. 743–749.
25. Sarkarabad K.M., Ghaemi A. A Comprehensive Review of performance, innovation, challenges and Future Directions of desulfurization Technologies // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2025. P. 101164.
26. Ganiyu S.A., Lateef S.A. Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies // *Fuel*. 2021. Vol. 294. P. 120273.

27. Haghghi M., Gooneh-Farahani S. Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 27, № 32. P. 39923–39945.
28. Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M. Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 275. P. 312–322.
29. Lü H., Li P., Liu Y., Hao L., Ren W., Zhu W., Deng C., Yang F. Synthesis of a hybrid Anderson-type polyoxometalate in deep eutectic solvents (DESs) for deep desulphurization of model diesel in ionic liquids (ILs) // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 313. P. 1004–1009.
30. Jha D., Maheshwari P., Singh Y., Haider M.B., Kumar R., Balathanigaimani M.S. A comparative review of extractive desulfurization using designer solvents: Ionic liquids & deep eutectic solvents // *Journal of the Energy Institute*. 2023. Vol. 110. P. 101313.
31. Abro R., Kiran N., Ahmed S., Muhammad A., Jatoi A.S., Mazari S.A., Salma U., Plechkova N. V. Extractive desulfurization of fuel oils using deep eutectic solvents—A comprehensive review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10, № 3. P. 107369.
32. Lima F., Branco L.C., Silvestre A.J.D., Marrucho I.M. Deep desulfurization of fuels: Are deep eutectic solvents the alternative for ionic liquids? // *Fuel*. 2021. Vol. 293. P. 120297.
33. Jing-jing L., Huan X., Xiao-dong T., Miao Z. Green Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents as Solvents for Extractive Desulfurization. Li J. et al. Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for extractive desulfurization // *Energy & Fuels*. 2016. Vol. 30. № 7. P. 5411-5418.
34. Abro R., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Yu G., Qazi A.B., Gao S., Chen X. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // *Rsc Advances*. 2014. Vol. 4, № 67. P. 35302–35317.
35. Gano Z.S., Mjalli F.S., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., AlNashef I.M. Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl₃-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2015. Vol. 93. P. 10–20.
36. Khezeli T., Daneshfar A. Synthesis and application of magnetic deep eutectic solvents: Novel solvents for ultrasound assisted liquid-liquid microextraction of thiophene // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 38. P. 590–597.
37. Mokhtar W.N.A.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45, № 4. P. 1542–1548.
38. Li C., Zhang J., Li Z., Yin J., Cui Y., Liu Y., Yang G. Extraction desulfurization of fuels with

- 'metal ions' based deep eutectic solvents (MDESs) // *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18, № 13. P. 3789–3795.
39. Zhao X., Zhu G., Jiao L., Yu F., Xie C. Formation and extractive desulfurization mechanisms of aromatic acid based deep eutectic solvents: an experimental and theoretical study // *Chemistry–A European Journal*. 2018. Vol. 24, № 43. P. 11021–11032.
40. Asumana C., Haque M.R., Yu L., Wu X., Chen X., Yu G. Desulfurization of real fuel oils by extraction with ionic liquids // *Separation Science and Technology*. 2013. Vol. 48, № 17. P. 2582–2588.
41. Xuemei C., Yufeng H., Jiguang L., Yansheng L.I.U., Xiaoming P., Wenjia Y.U.E. Desulfurization of diesel fuel by extraction with [BF₄]⁻-based ionic liquids // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008. Vol. 16, № 6. P. 881–884.
42. Kiran N., Abro R., Abro M., Shah A.A., Jatoi A.S., Bhutto A.W., Qureshi K., Sabzoi N., Gao S., Yu G. Extractive desulfurization of gasoline using binary solvent of bronsted-based ionic liquids and non-volatile organic compound // *Chemical Papers*. 2019. Vol. 73, № 11. P. 2757–2765.
43. Tang X., Zhang Y., Li J., Zhu Y., Qing D., Deng Y. Deep extractive desulfurization with arenium ion deep eutectic solvents // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54, № 16. P. 4625–4632.
44. Yin J., Wang J., Li Z., Li D., Yang G., Cui Y., Wang A., Li C. Deep desulfurization of fuels based on an oxidation/extraction process with acidic deep eutectic solvents // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17, № 9. P. 4552–4559.
45. Rahma W.S.A., Mjalli F.S., Al-Wahaibi T., Al-Hashmi A.A. Polymeric-based deep eutectic solvents for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // *Chemical Engineering Research and Design*. 2017. Vol. 120. P. 271–283.
46. Dehghan R., Anbia M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review // *Fuel Processing Technology*. 2017. Vol. 167. P. 99–116.
47. [Количество опубликованных работ по адсорбционному обессериванию по Годам]. / урс] // Sciencedirect : [сайт]. [Electronic resource]. — URL: <https://www.sciencedirect.com/search?q=Adsorptive+desulfurization%2C+ADS+> (дата обращения: 11.08.2025).
48. Hernández-Maldonado A.J., Yang R.T. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase exchanged Cu (I)– Y zeolites // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. Vol. 126, № 4. P. 992–993.
49. Crandall B.S., Zhang J., Stavila V., Allendorf M.D., Li Z. Desulfurization of liquid hydrocarbon fuels with microporous and mesoporous materials: metal-organic frameworks, zeolites, and mesoporous silicas // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58, № 42. P.

- 19322–19352.
50. Tian F., Yang X., Shi Y., Jia C., Chen Y. Adsorptive desulfurization over hierarchical beta zeolite by alkaline treatment // *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012. Vol. 21, № 6. P. 647–652.
 51. Shi Y., Zhang W., Zhang H., Tian F., Jia C., Chen Y. Effect of cyclohexene on thiophene adsorption over NaY and LaNaY zeolites // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 110. P. 24–32.
 52. Chica A., Strohmaier K., Iglesia E. Adsorption, Desorption, and Conversion of Thiophene on H-ZSM5 // *Langmuir*. 2004. Vol. 20, № 25. P. 10982–10991.
 53. Gong Y., Dou T., Kang S., Li Q., Hu Y. Deep desulfurization of gasoline using ion-exchange zeolites: Cu(I)- and Ag(I)-beta // *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90, № 1. P. 122–129.
 54. Li Y.-X., Jiang W.-J., Tan P., Liu X.-Q., Zhang D.-Y., Sun L.-B. What Matters to the Adsorptive Desulfurization Performance of Metal-Organic Frameworks? // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119, № 38. P. 21969–21977.
 55. Han X., Lin H., Zheng Y. Adsorptive denitrogenation and desulfurization of diesel using activated carbons oxidized by (NH₄)₂S₂O₈ under mild conditions // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 93, № 3. P. 538–548.
 56. Palomino J.M., Tran D.T., Hauser J.L., Dong H., Oliver S.R.J. Mesoporous silica nanoparticles for high capacity adsorptive desulfurization // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, № 36. P. 14890–14895.
 57. Dasgupta S., Gupta P., Aarti, Nanoti A., Goswami A.N., Garg M.O., Tangstad E., Vistad Ø.B., Karlsson A., Stöcker M. Adsorptive desulfurization of diesel by regenerable nickel based adsorbents // *Fuel*. 2013. Vol. 108. P. 184–189.
 58. Xu X., Zhang S., Li P., Shen Y. Adsorptive desulfurization of liquid Jet-A fuel at ambient conditions with an improved adsorbent for on-board fuel treatment for SOFC applications // *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 124. P. 140–146.
 59. Shah S.S., Ahmad I., Ahmad W. Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal // *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 304. P. 205–213.
 60. Stylianou M., Vyrides I., Agapiou A. Oil biodesulfurization: A review of applied analytical techniques // *Journal of Chromatography B*. 2021. Vol. 1171. P. 122602.
 61. [Статистика опубликованных статей по теме биообессеривание]// Sciencedirect : [сайт]. — [Electronic resource]. URL: <https://www.sciencedirect.com/search?q=Biodesulfurization%2C+BDS> (дата обращения: 11.08.2025).
 62. Malani R.S., Batghare A.H., Bhasarkar J.B., Moholkar V.S. Kinetic modelling and process engineering aspects of biodesulfurization of liquid fuels: Review and analysis // *Bioresource Technology Reports*. 2021. Vol. 14. P. 100668.

63. Li L., Shen X., Zhao C., Liu Q., Liu X., Wu Y. Biodegradation of dibenzothiophene by efficient *Pseudomonas* sp. LKY-5 with the production of a biosurfactant // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. Vol. 176. P. 50–57.
64. Kilbane J.J. Biodesulfurization: how to make it work? // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2017. Vol. 42, № 1. P. 1–9.
65. Senko O., Maslova O., Gladchenko M., Gaydamaka S., Akopyan A., Lysenko S., Karakhanov E., Efremenko E. Prospective approach to the anaerobic bioconversion of benzo- and dibenzothiophene sulfones to sulfide // *Molecules*. 2019. Vol. 24, № 9. P. 1736.
66. Mohebbali G., Ball A.S. Biodesulfurization of diesel fuels—past, present and future perspectives // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2016. Vol. 110. P. 163–180.
67. Kareem A.-K.W.M., Ataei S.A., Saeed K. Biodesulfurization of Fossil Fuels: Analysis and Prospective // *F1000Research*. 2023. Vol. 12. P. 1116.
68. Díaz E., García J.L. Genetics engineering for removal of sulfur and nitrogen from fuel heterocycles // *Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology*. Springer, 2010. P. 2787–2801.
69. Silva T.P., Alves L., Paixão S.M. Effect of dibenzothiophene and its alkylated derivatives on coupled desulfurization and carotenoid production by *Gordonia alkanivorans* strain 1B // *Journal of Environmental Management*. 2020. Vol. 270. P. 110825.
70. Whitehead M., Belghitar Y. Responding to a corruption crisis through disclosure and remedial action: The case of Petrobras // *The British Accounting Review*. 2022. Vol. 54, № 5. P. 101119.
71. Delbianco A., Meli S., Tagliabue L., Panariti N. Eni slurry technology: a new process for heavy oil upgrading // *World Petroleum Congress*. 2008. P. WPC-19-2293.
72. Del Olmo C.H., Santos V.E., Alcon A., Garcia-Ochoa F. Production of a *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 biocatalyst for DBT biodesulfurization: influence of operational conditions // *Biochemical Engineering Journal*. 2005. Vol. 22, № 3. P. 229–237.
73. Pacheco G.J., Ciapina E.M.P., Gomes E. de B., Pereira Junior N. Biosurfactant production by *Rhodococcus erythropolis* and its application to oil removal // *Brazilian Journal of Microbiology*. 2010. Vol. 41. P. 685–693.
74. Статистика опубликованных статей по теме алкилирование в обессеривании // Sciencedirect : [сайт]. — [Electronic resource]. URL: <https://www.sciencedirect.com/search?qs=Alkylation+desulfurization> (дата обращения: 11.08.2025).
75. Guo B., Li Y. Analysis and simulation of reactive distillation for gasoline alkylation desulfurization // *Chemical Engineering Science*. 2012. Vol. 72. P. 115–125.
76. 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.
77. Huseynova G., Aliyeva N., Rashidova S. Zeolite-containing catalysts in alkylation processes // *Catalysis Research*. 2022. Vol. 2, № 3. P. 1–12.
 78. Nivarthi G.S., Seshan K., Lercher J.A. The influence of acidity on zeolite H-BEA catalyzed isobutane/n-butene alkylation // *Microporous and mesoporous materials*. 1998. Vol. 22, № 1–3. P. 379–388.
 79. Song H., Cui X., Jiang B., Song H., Wang D., Zhang Y. Preparation of SO₄²⁻/ZrO₂ solid superacid and oxidative desulfurization using K₂FeO₄ // *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 41, № 1. P. 365–382.
 80. [Статистика опубликованных статей по тематике окислительного обессеривания] / Sciencedirect : [сайт]. — [Electronic resource]. URL: <https://www.sciencedirect.com/search?q=oxidative+desulfurization%2C+ODS> (дата обращения: 11.08.2025).
 81. Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, № 5. P. 2246–2285.
 82. 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.
 83. Zou Q., Wang B., Gao B., Jiang T., Feng Q., Chen M., Zhang J., Zhang X. Roles and mechanisms of carbonaceous materials in advanced oxidation coupling processes for degradation organic pollutants in wastewater: a review // *Biochar*. 2023. Vol. 5, № 1. P. 86.
 84. Safa M., Mokhtarani B., Mortaheb H.R., Tabar Heidar K., Sharifi A., Mirzaei M. Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using a Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported on Silica Gel // *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, № 9. P. 10196–10205.
 85. Nie Y., Dong Y., Bai L., Dong H., Zhang X. Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ionic liquids // *Fuel*. 2013. Vol. 103. P. 997–1002.
 86. Lü H., Wang S., Deng C., Ren W., Guo B. Oxidative desulfurization of model diesel via dual activation by a protic ionic liquid // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 279. P. 220–225.
 87. Gupta N., Roychoudhury P.K., Deb J.K. Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges // *Applied microbiology and biotechnology*. 2005. Vol. 66, № 4. P. 356–366.
 88. Dehkordi A.M., Sobati M.A., Nazem M.A. Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2009. Vol. 17, № 5. P. 869–874.
 89. Sun Z., Wang R. A critical review of catalytic oxidative desulfurization (COD) in petroleum-

- based liquid fuels // *Fuel*. 2025. Vol. 402. P. 136031.
90. Ahmed H.R., Ealias A.M., George G. Advanced oxidation processes for desulfurization: A review of heterogeneous catalytic systems // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2025. Vol. 150. P. 231–246.
 91. Védrine J.C. Heterogeneous catalysis on metal oxides // *Catalysts*. 2017. Vol. 7, № 11. P. 341.
 92. Alwan H.H., Ali A.A., Makki H.F. Optimization of oxidative desulfurization reaction with Fe₂O₃ catalyst supported on graphene using box-behnken experimental method // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2020. Vol. 15, № 1. P. 175–185.
 93. Masood Z., Ikhlaq A., Akram A., Qazi U.Y., Rizvi O.S., Javaid R., Alazmi A., Madkour M., Qi F. Application of nanocatalysts in advanced oxidation processes for wastewater purification: Challenges and future prospects // *Catalysts*. 2022. Vol. 12, № 7. P. 741.
 94. Mousavi-Kamazani M., Ashrafi S. Single-step sonochemical synthesis of Cu₂O-CeO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic oxidative desulfurization // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. Vol. 63. P. 104948.
 95. Zhu Z., Bo S., Wang X., Zuo F., Su T., Yang K., Lü H. Zeolitic Framework Ta and MoO₃ Confined in Beta Zeolite Cooperatively Enhance Activity and Stability for Oxidative Desulfurization // *Langmuir*. 2024. Vol. 40, № 35. P. 18706–18716.
 96. Gul' O.O., Domashkina P.D., Akopyan A. V, Borisov R.S., Anisimov A. V. Oxidative Desulfurization of Diesel Fraction Using Catalysts Based on Transition Metal Oxides, Aluminum, and SBA-15 // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2025. Vol. 59, № 1. P. 100–107.
 97. Hosseini A., Alavi S.M., Bazyari A., Valaei A. Exploring the impact of competitive compounds and catalyst synthesis method in DBT oxidative desulfurization using MoO₃-V₂O₅/Al₂O₃ catalyst // *Environmental Science and Pollution Research*. 2024. Vol. 31, № 4. P. 6332–6349.
 98. Груздев М.С., Колкер А.М., Асланов Л.А., Кустов Л.М., Черникова Е.А., Глухов Л.М., Красовский В.Г., Егорова К.С., Дмитренко А.С., Анаников В.П. Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов). АО Ивановский издательский дом г. Иваново, Россия, 2019. P. 662.
 99. 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.
 100. Xun S., Zhu W., Zheng D., Zhang L., Liu H., Yin S., Zhang M., Li H. Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels // *Fuel*. 2014. Vol. 136. P. 358–365.
 101. Ding W., Zhu W., Xiong J., Yang L., Wei A., Zhang M., Li H. Novel heterogeneous iron-based

- redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 266. P. 213–221.
102. Hao L., Sun L., Su T., Hao D., Liao W., Deng C., Ren W., Zhang Y., Lü H. Polyoxometalate-based ionic liquid catalyst with unprecedented activity and selectivity for oxidative desulfurization of diesel in [Omim] BF₄ // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 358. P. 419–426.
 103. Banisharif F., Dehghani M.R., Capel-Sanchez M. del C., Campos-Martin J.M. Highly catalytic oxidative desulfurization and denitrogenation of diesel using anchored-silica-gel vanadium-substituted Dawson-type polyoxometalate // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 333. P. 219–225.
 104. Wang R., Zhang G., Zhao H. Polyoxometalate as effective catalyst for the deep desulfurization of diesel oil // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 149, № 1–2. P. 117–121.
 105. Banisharif F., Dehghani M.R., Capel-Sánchez M., Campos-Martin J.M. Desulfurization of fuel by extraction and catalytic oxidation using a vanadium substituted Dawson-type emulsion catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56, № 14. P. 3839–3852.
 106. 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.
 107. Gao Y., Lv Z., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J. Oxidative desulfurization process of model fuel under molecular oxygen by polyoxometalate loaded in hybrid material CNTs@ MOF-199 as catalyst // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 359. P. 258–265.
 108. 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.
 109. Kanervo J.M., Harlin M.E., Krause A.O.I., Bañares M.A. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data // *Catalysis Today*. 2003. Vol. 78, № 1-4 SPEC. P. 171–180.
 110. 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.
 111. Zhang X., Huang P., Liu A., Zhu M. A metal-organic framework for oxidative desulfurization: UIO-66(Zr) as a catalyst // *Fuel*. 2017. Vol. 209. P. 417–423.
 112. Li X., Gu Y., Chu H., Ye G., Zhou W., Xu W., Sun Y. MFM-300(V) as an active heterogeneous catalyst for deep desulfurization of fuel oil by aerobic oxidation // *Applied Catalysis A: General*. 2019. Vol. 584. P. 117152.
 113. Wang X., Li L., Liang J., Huang Y., Cao R. Boosting oxidative desulfurization of model and real

- gasoline over phosphotungstic acid encapsulated in metal–organic frameworks: the window size matters // *ChemCatChem*. 2017. Vol. 9, № 6. P. 971–979.
114. Julião D., Gomes A.C., Pillinger M., Valença R., Ribeiro J.C., de Castro B., Gonçalves I.S., Cunha Silva L., Balula S.S. Zinc-Substituted Polyoxotungstate@ amino-MIL-101 (Al)–An Efficient Catalyst for the Sustainable Desulfurization of Model and Real Diesels // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 2016, № 32. P. 5114–5122.
 115. Roman F.F., Diaz de Tuesta J.L., Silva A.M.T., Faria J.L., Gomes H.T. Carbon-based materials for oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels: A review // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, № 10. P. 1239.
 116. Jiang W., Zheng D., Xun S., Qin Y., Lu Q., Zhu W., Li H. Polyoxometalate-based ionic liquid supported on graphite carbon induced solvent-free ultra-deep oxidative desulfurization of model fuels // *Fuel*. 2017. Vol. 190. P. 1–9.
 117. Astle M.A., Rance G.A., Loughlin H.J., Peters T.D., Khlobystov A.N. Molybdenum dioxide in carbon nanoreactors as a catalytic nanosponge for the efficient desulfurization of liquid fuels // *Advanced Functional Materials*. 2019. Vol. 29, № 17. P. 1808092.
 118. Ghubayra R., Nuttall C., Hodgkiss S., Craven M., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I. V. Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 253. P. 309–316.
 119. Yu Z., Huang X., Xun S., He M., Zhu L., Wu L., Yuan M., Zhu W., Li H. Synthesis of carbon nitride supported amphiphilic phosphotungstic acid based ionic liquid for deep oxidative desulfurization of fuels // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 308. P. 113059.
 120. Abdelrahman A.A., Betiha M.A., Rabie A.M., Ahmed H.S., Elshahat M.F. Removal of refractory Organo-sulfur compounds using an efficient and recyclable {Mo132} nanoball supported graphene oxide // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 252. P. 121–132.
 121. Kampouraki Z.C., Giannakoudakis D.A., Triantafyllidis K.S., Deliyanni E.A. Catalytic oxidative desulfurization of a 4, 6-DMDBT containing model fuel by metal-free activated carbons: the key role of surface chemistry // *Green Chemistry*. 2019. Vol. 21, № 24. P. 6685–6698.
 122. He J., Wu P., Lu L., Sun H., Jia Q., Hua M., He M., Xu C., Zhu W., Li H. Synthesis of N,O-Doped Porous Graphene from Petroleum Coke for Deep Oxidative Desulfurization of Fuel // *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, № 9. P. 8302–8311.
 123. Liu J., Zhang L., Zhu J., Cheng H., Hua M., Liu H., Li H., Zhu W., Liu J. Size-dependent surface electronic structure of V2O5/TiO2 for ultra-deep aerobic oxidative desulfurization of diesel // *Chemical Engineering Science*. 2023. Vol. 275. P. 118749.
 124. Zou Y., Wang C., Chen H., Ji H., Zhu Q., Yang W., Chen L., Chen Z., Zhu W. Scalable and facile synthesis of V2O5 nanoparticles via ball milling for improved aerobic oxidative

- desulfurization // *Green Energy & Environment*. 2021. Vol. 6, № 2. P. 169–175.
125. GAO L., DAI Z., LI G. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Schiff-base cobalt complex in Fe-based ionic liquid // *Chemical Industry and Engineering Progress*. Vol. 33, № 12. P. 3393.
 126. Gao Y., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J. Oxidative desulfurization of model fuel in the presence of molecular oxygen over polyoxometalate based catalysts supported on carbon nanotubes // *Fuel*. 2018. Vol. 224. P. 261–270.
 127. Zhang Y., Wang R. Nanocarbon materials for oxidative-adsorptive desulfurization using air oxygen under mild conditions // *Diamond and Related Materials*. 2017. Vol. 73. P. 161–168.
 128. Li S.-W., Zhang H.-Y., Han T.-H., Wu W.-Q., Wang W., Zhao J.-S. A spinosus Fe₃O₄@MOF-PMoW catalyst for the highly effective oxidative desulfurization under oxygen as oxidant // *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 264. P. 118460.
 129. Wang J., Zhao D., Li K. Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using Ozone and Hydrogen Peroxide in Ionic Liquid // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24, № 4. P. 2527–2529.
 130. Ma C., Chen D., Liu F., Sun X., Xiao F., Dai B. Oxidative desulfurization of a model fuel using ozone oxidation generated by dielectric barrier discharge plasma combined with Co₃O₄/γ-Al₂O₃ catalysis // *RSC advances*. 2015. Vol. 5, № 117. P. 96945–96952.
 131. Adhami M., Movahedirad S., Sobati M.A. Novel Method for Desulfurization of Mixed Fuel via Microbubble Oxidation Followed by Microtube Extraction // *Energy & Fuels*. 2024. Vol. 38, № 3. P. 2153–2166.
 132. Jeong K.-E., Kim T.-W., Kim J.-W., Chae H.-J., Kim C.-U., Park Y.-K., Jeong S.-Y. Selective oxidation of refractory sulfur compounds for the production of low sulfur transportation fuel // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 30, № 3. P. 509–517.
 133. 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.
 134. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 253, № 1. P. 91–99.
 135. Wang D., Liu N., Zhang J., Zhao X., Zhang W., Zhang M. Oxidative desulfurization using ordered mesoporous silicas as catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014. Vol. 393. P. 47–55.
 136. Sikarwar P., Kumar U.K.A., Gosu V., Subbaramaiah V. Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6, № 2. P. 1736–1744.

137. Safa M.A., Al-Shamary T., Al-Majren R., Bouresli R., Ma X. Reactivities of Various Alkyl Dibenzothiophenes in Oxidative Desulfurization of Middle Distillate with Cumene Hydroperoxide // *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, № 7. P. 7464–7470.
138. Han X., Wang A., Wang X., Li X., Wang Y., Hu Y. Catalytic performance of P-modified MoO₃/SiO₂ in oxidative desulfurization by cumene hydroperoxide // *Catalysis Communications*. 2013. Vol. 42. P. 6–9.
139. Boshagh F., Rahmani M., Rostami K., Yousefifar M. Key factors affecting the development of oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // *Energy & Fuels*. 2021. Vol. 36, № 1. P. 98–132.
140. [Статистика опубликованных статей по тематике окислительного обессеривания по окислителям] / Scencedirect: [сайт]. — [Electronic resource]. URL: <https://www.sciencedirect.com/search?q=oxidative+desulfurization%2C+ODS> (дата обращения: 11.08.2025).
141. Zapata B., Pedraza F., Valenzuela M.A. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 106, № 1. P. 219–221.
142. Mohammadi-Nejati F., Shahhosseini S. Covalent immobilization of POM-based ILs on magnetic graphene oxide for efficient catalytic oxidative desulfurization of model fuel under solvent-free and moderate reaction conditions // *Fuel Processing Technology*. 2023. Vol. 252. P. 107980.
143. Xing X.-X., Guo H.-L., He T.-M., An X., Li H.-P., Zhu W.-S., Li H.-M., Pang J.-Y., Dang D.-B., Bai Y. Tungstovanadate-Based Ionic Liquid Catalyst [C₂(MIM)₂]2VW12O₄₀ Used in Deep Desulfurization for Ultraclean Fuel with Simultaneous Recovery of the Sulfone Product // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 10, № 35. P. 11533–11543.
144. Gao Y., Granadeiro C.M., Cunha-Silva L., Zhao J., Balula S.S. Peroxomolybdate@MOFs as effective catalysts for oxidative desulfurization of fuels: correlation between MOF structure and catalytic activity // *Catalysis Science & Technology*. 2023. Vol. 13, № 16. P. 4785–4801.
145. Tarkhanova I.G., Lukiyanchuk I. V, Yeseva E.A., Vasilyeva M.S., Lukashov M.O., Korochentsev V. V, Tkachev V. V. Catalysts of Peroxide and Aerobic Desulfurization, Based on Hybrid Plasma Electrolytic Oxidized Layers with Phosphorous, Tungsten, and Iron Oxides // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2025. Vol. 99, № 8. P. 1776–1784.
146. Behin J., Akbari A., Mahmoudi M., Khajeh M. Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale // *Water Research*. 2017. Vol. 121. P. 120–128.
147. Kostic N.A., Milosavljevic M.M., Pecic L.S., Babic S.Z., Milosavljevic B.L., Milosevic D.L., Krstic S.S., Krstić B. V. Desulfurization and Demetalization of Used Engine Oil in Laboratory Scale // *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*. 2018. Vol. 15, № 1. P. 73–88.

148. Khurana J.M., Nand B. Aqueous sodium hypochlorite mediated chemoselective oxidation of chalcogenides to monoxides and dioxides by microwave exposure // *Canadian Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 88, № 9. P. 906–909.
149. Okada T., Matsumuro H., Kitagawa S., Iwai T., Yamazaki K., Kinoshita Y., Kimura Y., Kirihara M. Selective synthesis of sulfoxides through oxidation of sulfides with sodium hypochlorite pentahydrate crystals // *Synlett*. 2015. Vol. 26, № 18. P. 2547–2552.
150. Li J., Liu C., Chen H., Zare R.N. Accelerated Oxidation of Organic Sulfides by Microdroplet Chemistry // *Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 86, № 7. P. 5011–5015.
151. Yansheng C., Changping L., Qingzhu J., Qingshan L., Peifang Y., Xiumei L., Welz-Biermann U. Desulfurization by oxidation combined with extraction using acidic room-temperature ionic liquids // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 13, № 5. P. 1224–1229.
152. Subhan S., Muhammad Y., Sahibzada M., Subhan F., Tong Z. Studies on the Selection of a Catalyst–Oxidant System for the Energy-Efficient Desulfurization and Denitrogenation of Fuel Oil at Mild Operating Conditions // *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, № 9. P. 8423–8439.
153. Subhan S., Yaseen M., Ahmad B., Tong Z., Subhan F., Ahmad W., Sahibzada M. Fabrication of MnO₂NPs 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.
154. Li A., Song H., Meng H., Lu Y., Li C. Ultrafast desulfurization of diesel oil with ionic liquid based PMoO catalysts and recyclable NaClO oxidant // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 380. P. 122453.
155. Yaseen M., Khattak S., Ullah S., Subhan F., Ahmad W., Shakir M., Tong Z. Oxidative desulfurization of model and real petroleum distillates using Cu or Ni impregnated banana peels derived activated carbon–NaClO catalyst–oxidant system // *Chemical Engineering Research and Design*. Institution of Chemical Engineers, 2022. Vol. 179. P. 107–118.
156. Yaseen M., Subhan S., Subhan F., Ur Rahman A., Naeem A., Ahmad Z., Tong Z. Hausmannite Mn₃O₄ functionalized graphene Oxide–NaClO system for oxidative desulfurization and denitrogenation of fuel oils // *Fuel*. 2022. Vol. 321, № March. P. 124017.
157. Salem H.M., Abdelrahman A.A. Sono-catalytic oxidative desulfurization of fuels using Fe₆W₁₈O₇₀@ZrFe₂O₅ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 956. P. 170275.
158. Ahmad M., Aslam S., Subhan F., Zhen L., Yan Z., Yaseen M., Ikram M., Nazir A. Sn-doped nanoconfinements of SBA-15 for oxidative desulfurization: Kinetics and thermodynamics // *Fuel*. 2023. Vol. 346. P. 128372.
159. Aslam S., Liu Z., Subhan F., Yan Z., Yaseen M., Ikram M. Molybdenum oxide nanoparticles constructed in 3D confined spaces as highly active catalysts for fast oxidative desulfurization of

- fuel oil // *Inorganic Chemistry Communications*. 2025. P. 114621.
160. Aslam S., Liu Z., Subhan F., Khan M.U., Yan Z., Yaseen M. Manganese dioxide (MnO₂) nanoparticles constructed in MIL-101 cages for catalytic oxidative desulfurization of fuel // *Separation and Purification Technology*. 2025. Vol. 369. P. 133156.
 161. Liu Z., Aslam S., Subhan F., Yan Z., Yaseen M., Nazir A. Zinc oxide nanoparticles constructed in 3D confined spaces of TOK for oxidative desulfurization of fuels // *Separation and Purification Technology*. 2025. Vol. 364. P. 132490.
 162. Orakzai S.K., Subhan S., Rahman A.U., Subhan F., Khan K., Yaseen M. Designing MnO₂-g-C₃N₄/hydroxyapatite-NaOCl catalyst oxidant system for the enhanced oxidative desulfurization of transportation fuel oils // *Fuel*. 2026. Vol. 403. P. 136135.
 163. Rahimi M., Shahhosseini S., Movahedirad S. Continuous-flow ultrasound assisted oxidative desulfurization (UAOD) process: An efficient diesel treatment by injection of the aqueous phase // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 39. P. 611–622.
 164. Khodaei B., Rahimi M., Sobati M.A., Shahhosseini S., Jalali M.R. Effect of operating pressure on the performance of ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) using a horn type sonicator: Experimental investigation and CFD simulation // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2018. Vol. 132. P. 75–88.
 165. Afzalinia A., Mirzaie A., Nikseresht A., Musabeygi T. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of liquid fuel by phosphotungstic acid encapsulated in a interpenetrating amine-functionalized Zn(II)-based MOF as catalyst // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 34. P. 713–720.
 166. Wan M.-W., Yen T.-F. Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process // *Applied Catalysis A: General*. 2007. Vol. 319. P. 237–245.
 167. Ismail A.A., Albukhari S.M., Al-Hajji L.A. Fabrication of BiVO₄ nanosheets decorating by V₂O₅ nanoparticles for the enhanced photocatalytic desulfurization of thiophene // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11, № 2. P. 109429.
 168. Wei Y., Meng H., Wu Q., Bai X., Zhang Y. TiO₂-based photocatalytic building material for air purification in sustainable and low-carbon cities: a review // *Catalysts*. 2023. Vol. 13, № 12. P. 1466.
 169. Li B., Song H., Han F., Wei L. Photocatalytic oxidative desulfurization and denitrogenation for fuels in ambient air over Ti₃C₂/g-C₃N₄ composites under visible light irradiation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 269. P. 118845.
 170. Beshtar M., Matin Ahmadi S.M., Asgharinezhad A.A., Larimi A. In-depth Review: Catalysis and process parameters in photocatalytic oxidative desulfurization of liquid transportation fuels //

- Journal of Cleaner Production. 2025. Vol. 508. P. 145462.
171. Cao Y., Zhou S., Chen L., Huang Y., Liu H., Zou Y., Wu P., Ji H., Zhu W., Xu C. Efficient Electro-Catalytic Desulfurization by In-Situ Oxidant Generation // *Green Energy & Environment*. 2025. Vol. 10, № 12. P. 2439–2452.
 172. Lü H., Deng C., Ren W., Yang X. Oxidative desulfurization of model diesel using [(C₄H₉)₄N] 6Mo₇O₂₄ as a catalyst in ionic liquids // *Fuel processing technology*. 2014. Vol. 119. P. 87–91.
 173. Qi R., Lin T., Sheng K., Lin H. Insight into the effective electrocatalytic sulfide removal from aqueous solutions using surface oxidized stainless-steel anode and its desulfurization mechanism // *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 931. P. 172570.
 174. Ma X., Li B., Lv C., Lu M., Wu J., Liang L. An efficient and eco-friendly MoO₃–SiO₂ solid acid catalyst for electrophilic aromatic nitration with N₂O₅ // *Catalysis letters*. 2011. Vol. 141, № 12. P. 1814–1820.
 175. Akopyan A., Aghoyan A., Eseva E.A., Lukashov M.O., Belov M.M., Davtyan D. Synergistic Mixed Carbide Catalysts for Accelerated Aerobic Oxidative Desulfurization of Fuels // *Energy & Fuels*. 2025. Vol. 39, № 13. P. 6487–6504.
 176. Subasree N., Selvi J.A., Arthanareeswari M., Pillai R.S. Evaluation of tetra-n-butylammonium bromide as corrosion inhibitor for mild steel in 1N HCl medium: experimental and theoretical investigations // *Rasayan Journal of chemistry*. 2020. Vol. 13, № 01. P. 499–513.
 177. Ranjith Kumar D., Dhakal G., Nguyen V.Q., Lee J., Lee Y.R., Shim J.-J. Ammonium heptamolybdate preloaded on flexible carbon-matrix film electrode for the electrochemical phosphate sensor in a river water sample // *Microchemical Journal*. 2021. Vol. 170. P. 106639.
 178. Boukaoud A., Chiba Y., Sebbar D. A periodic DFT study of IR spectra of amino acids: An approach toward a better understanding of the N-H and O-H stretching regions // *Vibrational Spectroscopy*. 2021. Vol. 116. P. 103280.
 179. Кутлыева А.Г. Спектрофотометрическое определение бромид-ионов // *Омега Сайнс-Внедрение Результатов Инновационных Разработок: Проблемы и Перспективы*. 2016. Vol. 3. P. 18–21.
 180. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // *Catalysts*. 2018. Vol. 8, № 9. P. 344.
 181. Геворгян К.П., Поликарпова П.Д. Окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных молибденсодержащих катализаторов // *Нефтехимия*. 2023. Vol. 63, № 2. P. 202–210.
 182. Alisha G.D., Trisunaryanti W., Syoufian A., Larasati S. Synthesis of high stability Mo/SiO₂ catalyst utilizing Parangtritis beach sand for hydrocracking waste palm oil into biofuel // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2023. Vol. 13, № 12. P. 11041–11055.

183. Fievez T., Geerlings P., Weckhuysen B.M., De Proft F. Using DFT in search for support effects during methanol oxidation on supported molybdenum oxides // *ChemPhysChem*. Wiley Online Library, 2011. Vol. 12, № 17. P. 3281–3290.
184. Murgia V., Torres E.M.F., Gottifredi J.C., Sham E.L. Sol–gel synthesis of V₂O₅–SiO₂ catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane // *Applied Catalysis A: General*. 2006. Vol. 312. P. 134–143.
185. 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 & Fuels*. 2021. Vol. 35, № 8. P. 6755–6764.
186. Yaseen M., Ullah S., Ahmad W., Subhan S., Subhan F. Fabrication of Zn and Mn loaded activated carbon derived from corn cobs for the adsorptive desulfurization of model and real fuel oils // *Fuel*. 2021. Vol. 284. P. 119102.
187. Tian Y., Yao Y., Zhi Y., Yan L., Lu S. Combined extraction–oxidation system for oxidative desulfurization (ODS) of a model fuel // *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, № 2. P. 618–625.
188. Lister M.W. Decomposition of sodium hypochlorite: the catalyzed reaction // *Canadian journal of Chemistry*. NRC Research Press Ottawa, Canada, 1956. Vol. 34, № 4. P. 479–488.
189. Adam L.C., Gordon G. Hypochlorite ion decomposition: effects of temperature, ionic strength, and chloride ion // *Inorganic Chemistry*. 1999. Vol. 38, № 6. P. 1299–1304.
190. Song C., Ma X. Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process // *International Journal of Green Energy*. 2004. Vol. 1, № 2. P. 167–191.
191. Домашкина П.Д., Геворгян К.П., Акопян А.В. Окисление органических субстратов гипохлоритом натрия (обзор) // *Наногетерогенный катализ*. 2023. Vol. 8, № 2. P. 3–23.
192. Li H., Hong W., Cui Y., Fan S., Zhu L. Effect of Mo₂C content on the structure and photocatalytic property of Mo₂C/TiO₂ catalysts // *Journal of alloys and compounds*. 2013. Vol. 569. P. 45–51.
193. Mrabet S. El, Abad M.D., López-Cartes C., Martínez-Martínez D., Sánchez-López J.C. Thermal evolution of WC/C nanostructured coatings by Raman and in situ XRD analysis // *Plasma Processes and Polymers*. 2009. Vol. 6, № S1. P. S444–S449.
194. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Synthesis of vanadium carbide nanopowders by thermal processing and their characterization // *Powder Technology*. 2008. Vol. 181, № 1. P. 31–35.
195. Liu F., Yao Y., Zhang H., Kang Y., Yin G., Huang Z., Liao X., Liang X. Synthesis and characterization of vanadium carbide nanoparticles by thermal refluxing-derived precursors // *Journal of Materials Science*. 2011. Vol. 46, № 11. P. 3693–3697.
196. Mahajan M., Singh K., Pandey O.P. Single step synthesis of nano vanadium carbide - V₈C₇ phase // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 36. P. 106–

- 110.
197. Jeidi H., Ahmed W., Najeh I., Chouiref L., Montes-Morán M.A., Gomes H.L., Mir L. El. Production and characterization of carbon-vanadium nanocomposites // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. Vol. 33, № 29. P. 22957–22970.
 198. Urbonaite S., Hälldahl L., Svensson G. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons // *Carbon*. 2008. Vol. 46, № 14. P. 1942–1947.
 199. Zhang Y., Zhang J., Fan M., Long Y., Zhong Y., Liu X., Huang C. Exploring a novel approach to fabricate vanadium carbide encapsulated into carbon nanotube (VC@C) with large specific surface area // *Bulletin of Materials Science*. 2013. Vol. 36, № 3. P. 345–351.
 200. Limaye M. V., Pramanik M., Moza A., Singh S.B. Composite of two-dimensional vanadium carbide MXene and cellulose nanocrystals for detection of analytes // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2023. Vol. 54, № 4. P. 363–370.
 201. Keller N., Pham-Huu C., Ehret G., Keller V., Ledoux M.J. Synthesis and characterisation of medium surface area silicon carbide nanotubes // *Carbon*. 2003. Vol. 41, № 11. P. 2131–2139.
 202. Lan Z., Liang H., Wen X., Hu J., Ning H., Zeng L., Liu H., Tan J., Eckert J., Guo J. Experimental and theoretical studies on two-dimensional vanadium carbide hybrid nanomaterials derived from V₄AlC₃ as excellent catalyst for MgH₂ // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023. Vol. 11, № 10. P. 3790–3799.
 203. Mahajan M., Singh K., Pandey O.P. Single step synthesis of nano vanadium carbide - V₈C₇ phase // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 36. P. 106–110.
 204. Cai X., Zhong L., Xu Y., Lu Z., Li J., Zhu J., Ding Y., Yan H. Microstructural characterization of a V₂C and V₈C₇ ceramic-reinforced Fe substrate surface compound layer by EBSD and TEM // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 747. P. 8–20.
 205. Jalaly M., Gotor F.J., Sayagués M.J. Mechanochemical combustion synthesis of vanadium carbide (VC), niobium carbide (NbC) and tantalum carbide (TaC) nanoparticles // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. Vol. 79. P. 177–184.
 206. Hu P., Hu P., Vu T.D., Li M., Wang S., Ke Y., Zeng X., Mai L., Long Y. Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications // *Chemical Reviews*. 2023. Vol. 123, № 8. P. 4353–4415.
 207. Peng X., Hu L., Wang L., Zhang X., Fu J., Huo K., Lee L.Y.S., Wong K.Y., Chu P.K. Vanadium carbide nanoparticles encapsulated in graphitic carbon network nanosheets: A high-efficiency electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Nano Energy*. 2016. Vol. 26. P. 603–609.
 208. Krishnan V.K., Sinnaeruvadi K. Synthesis of vanadium-vanadium carbide in-situ nanocomposites by high energy ball milling and spark plasma sintering // *Science of Sintering*.

2016. Vol. 48, № 3. P. 325–332.
209. Hossein-Zadeh M., Mirzaee O. Synthesis and characterization of V8C7 nanocrystalline powder by heating milled mixture of V2O5, C and Ca via mechanochemical activation // *Advanced Powder Technology*. The Society of Powder Technology Japan, 2014. Vol. 25, № 3. P. 978–982.
210. Budak Ö., Srimuk P., Tolosa A., Fleischmann S., Lee J., Hieke S.W., Frank A., Scheu C., Presser V. Vanadium (III) Oxide/Carbon Core/Shell Hybrids as an Anode for Lithium-Ion Batteries // *Batteries and Supercaps*. 2019. Vol. 2, № 1. P. 74–82.
211. Krutskii Y.L., Tyurin A.G., Popov M. V., Maksimovskii E.A., Netskina O. V. Synthesis of Fine Vanadium-Carbide (VC0.88) Powder Using Carbon Nanofiber // *Steel in Translation*. 2018. Vol. 48, № 4. P. 207–213.
212. Kurlov A.S. Preparation, microstructure and density of nanocrystalline powders of nonstoichiometric vanadium carbide VC_y // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. Vol. 82. P. 317–323.
213. Nguyen V.K., Park J.H., Shin C.H. Characterization and activity of V2O5/CeO2-MgO catalyst in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014. Vol. 31, № 4. P. 582–586.
214. Haboc M.M., Dugos N.P., Choi A.E.S., Wan M.W. A Review on the Current and Potential Oxidant-Catalyst Systems in Mixing-Assisted Oxidative Desulfurization // *Chemical Engineering Transactions*. 2023. Vol. 103. P. 559–564.
215. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction // *Energy and Fuels*. 2000. Vol. 14, № 6. P. 1232–1239.
216. Li T., Li J., Zhang H., Sun K., Xiao J. DFT Research on Benzothiophene Pyrolysis Reaction Mechanism // *Journal of Physical Chemistry A*. 2019. Vol. 123, № 4. P. 796–810.
217. Waidmann C.R., DiPasquale A.G., Mayer J.M. Synthesis and reactivity of oxo-peroxo-vanadium (v) bipyridine compounds // *Inorganic chemistry*. 2010. Vol. 49, № 5. P. 2383–2391.
218. Pasadakis N., Sourligas S., Foteinopoulos C. Prediction of the distillation profile and cold properties of diesel fuels using mid-IR spectroscopy and neural networks // *Fuel*. 2006. Vol. 85, № 7. P. 1131–1137.
219. Subhan S., Rahman A.U., Yaseen M., Rashid H.U., 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.