

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Брыжин Александр Александрович

**Гетерогенно-каталитическое окисление серосодержащих
субстратов, роль цвиттер-ионного соединения**

02.00.15 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук И.Г. Тарханова

Москва - 2021

Содержание

Введение	4
Глава 1 - Обзор литературы	10
1.1 Типы сероорганических соединений, содержащихся в углеводородном сырье	10
1.2 Способы удаления сероорганических соединений.....	11
1.2.1 Гидродесульфуризация	11
1.2.2 Экстракционная сероочистка	18
1.2.3 Адсорбционная сероочистка	19
1.2.4 Алкилирование в сероочистке	22
1.2.5 Биообессеривание.....	26
1.2.6 Окислительное обессеривание	28
1.3 Ионные жидкости в обессеривании	39
1.3.1 Экстрагенты	40
1.3.2 Катализаторы для окислительного обессеривания	45
1.4 Выводы из литературного обзора	60
Глава 2 - Экспериментальная часть.....	63
2.1 Реактивы и углеводородное сырье.....	63
2.2 Методы синтеза гетерогенных катализаторов	64
2.2.1 Катализаторы на основе фосфорновольфрамовой кислоты.....	64
2.2.2 Катализаторы ПЭО. Обработка цвиттер-ионным соединением	65
2.2.3 Катализаторы ЛЭД. Обработка цвиттер-ионным соединением	66
2.3 Методы исследования каталитических композиций.....	67
2.3.1 Катализаторы на основе фосфорновольфрамовой кислоты.....	67
2.3.2 Катализаторы ПЭО	69
2.3.3 Катализаторы ЛЭД	69
2.4 Каталитические эксперименты и анализ продуктов	70
Глава 3 - Обсуждение результатов	72
3.1 Катализаторы на основе фосфорновольфрамовой кислоты	72
3.1.1 Физико-химические характеристики.....	72
3.1.2 Каталитические свойства.....	80
3.2 Катализаторы, полученные методом плазменно-электролитического окислирования.....	89
3.2.1 Физико-химические характеристики образцов ПЭО	89
3.2.2 Каталитические свойства образцов ПЭО	91

3.2.3	Влияние ЦИ на каталитические свойства образцов ПЭО	96
3.2.4	Эволюция катализаторов ПЭО в ходе окисления	100
3.3	Катализаторы, полученные методом лазерного электродиспергирования.....	103
3.3.1	Физико-химические характеристики образцов ЛЭД	103
3.3.2	Каталитические свойства образцов ЛЭД	108
3.3.3	Влияние цвиттер-ионного соединения на физико-химические и каталитические свойства образцов ЛЭД.....	110
Основные результаты и выводы.....		114
Список сокращений и условных обозначений		115
Список литературы.....		116

Введение

Актуальность работы и степень ее разработанности

Современные ограничения по содержанию токсичных сероорганических компонентов в углеводородном сырье стимулируют создание новых энергоэффективных технологий. Традиционный процесс гидроочистки, в ряде случаев, может быть дополнен или заменен альтернативными безводородными методами [1, 2], в частности, окислительным обессериванием пероксидом водорода. Данная технология реализуется путем сочетания каталитического окисления серосодержащих соединений на металлсодержащих композициях с последующей очисткой топлива от продуктов процесса – сульфоксидов и сульфонов [3]. Твердые композиции, которые обычно используются в качестве гетерогенных катализаторов, как правило, характеризуются неоднородной структурой поверхности. Зачастую, только определенные участки поверхности катализатора являются выгодными с точки зрения требуемой каталитической функциональности. Для решения данной проблемы необходимо совершенствовать традиционные и разрабатывать новые подходы к организации моно- и биметаллических поверхностных структур с улучшенной специфичностью и однородностью. Направленное формирование активной поверхности является ключевой проблемой теоретических и экспериментальных исследований в области гетерогенного катализа.

В то же время научно-обоснованный подбор катализаторов невозможен без детального анализа особенностей протекания процесса ввиду многообразия механизмов, зависящих от типа каталитической системы и природы субстрата. Поэтому исследования на специально приготовленных в условиях контролируемого синтеза катализаторах и модельных субстратах разной природы являются актуальными. Важным фактором является стабилизация каталитически-активных частиц на поверхности, чему может способствовать иммобилизация ионной жидкости на твердом носителе или модификация гетерогенного катализатора при помощи ионного сурфактанта [4–7]. Таким образом, поверхность принимает некоторые уникальные свойства ионного покрытия, в результате чего, полученные композиции обладают повышенной активностью и стабильностью в ряде процессов, в том числе, в обессеривании углеводородного сырья.

Для решения проблемы формирования активных и стабильных каталитических композиций окисления серосодержащих компонентов углеводородного сырья предложено использовать цвиттер-ионные соединения из ряда имидазолсульфонатов, благодаря их функциям, актуальным для катализа:

- эффективная сорбция полярных субстратов, в том числе сероорганических [4]

- регулирование кислотности поверхности оксидных систем [5]
- стабилизация наночастиц в процессе синтеза и функционирования катализаторов [6]
- возможность использования в качестве прекурсоров ионных жидкостей [7]

Таким образом, отличительной особенностью данной работы является разработка комплексного подхода для молекулярного дизайна гетерогенных каталитических композиций в присутствии цвиттер-ионных соединений.

Цели и задачи работы

Цель работы – поиск новых гетерогенных композиций, содержащих W и другие переходные металлы, полученных традиционными и нетрадиционными способами (плазменно-электролитическое оксидирование, лазерное электродиспергирование), для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода, а также установление влияния цвиттер-ионного соединения на эффективность данных систем.

В соответствии с данной целью поставлены следующие задачи:

- 1) Синтез катализаторов на основе фосфорновольфрамовой гетерополикислоты и имидазолсульфонатов разного состава; сравнительный анализ состава и каталитических свойств этих композиций в пероксидном окислении серосодержащих соединений (тиофен, дибензотиофен, тиоанизол) и десульфуризации дизельной фракции
- 2) Сравнительное исследование каталитических свойств оксидных слоев на титане, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования, на основе W с Zn, Mn или Ni и Ce с Zr, в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода
- 3) Определение влияния состава моно- и биметаллических композиций, полученных методом лазерного электродиспергирования, на основе W и Ni, в тестовых реакциях пероксидного окисления серосодержащих соединений
- 4) Выявление роли цвиттер-ионного соединения в повышении эффективности и стабилизации композиций, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования и лазерного электродиспергирования

Объекты исследования – гетерогенные катализаторы, содержащие W и другие переходные металлы (Ce, Zr, Zn, Ni, Mn). **Предмет исследования** – физико-химические и каталитические свойства гетерогенных композиций в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода и десульфуризации дизельной фракции.

Методология диссертационного исследования

Для решения поставленной задачи (1) проведена отработка методики синтеза гетерогенных катализаторов, представляющих собой иммобилизованные на поверхности силикагеля гибридные композиции на основе фосфорновольфрамовой кислоты и имидазольных цвиттер-ионных соединений с сульфогруппой; текстурные и структурные свойства полученных композиций установлены с помощью набора современных физико-химических методов исследования, в том числе СЭМ с энергодисперсионным анализом, РФЭС, ПАЛДИ, ТПД NH_3 , адсорбционная порометрия (низкотемпературная адсорбция азота), спектрофотометрия; сравнительный анализ каталитических свойств полученных композиций проведен в оптимальных условиях (температура, количество катализатора и окислителя, способ загрузки пероксида) в тестовых реакциях окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода. Выполнение поставленных задач (2, 3) предполагало выбор наиболее активных композиций, а также сравнительный анализ закономерностей каталитического действия в окислении серосодержащих соединений, включая влияние состава оксидных слоев (катализаторы ПЭО) и присутствие нуль-валентных металлов (катализаторы ЛЭД). Для решения задачи (4) проведена обработка гетерогенных катализаторов (ПЭО и ЛЭД) цвиттер-ионным соединением (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат) с последующим исследованием физико-химических свойств полученных гибридных композиций и их тестированием в окислении серосодержащих соединений и десульфуризации дизельной фракции.

Научная новизна

Обнаружено, что использование цвиттер-ионного соединения в процессе синтеза образцов на основе 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната или 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорновольфрамовой кислоты способствует стабилизации гетерополианионов на поверхности силикагеля, что влияет на эффективность каталитического окисления сероорганических соединений (тиофена, тиоанизола, дибензотиофена) пероксидом водорода.

Показано, что реакционная способность серосодержащих субстратов зависит от состава оксидных слоев, полученных методом ПЭО (W с Zn или Ce с Zr), что может быть обусловлено различными механизмами катализа – радикальный и нуклеофильное замещение.

Обнаружено, что формирование слоя 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната на поверхности катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования и плазменно-электролитического оксидирования, способствует увеличению степени удале-

ния субстратов (тиофена, дибензотиофена и тиаоанизола) и повышению стабильности композиций, т.е. повышению устойчивости к действию реакционной среды в окислении сероорганических субстратов, что особенно важно для тиофена, т.к. основным продуктом его превращения в присутствии таких гибридных композиций, является серная кислота.

Найдены оптимальные условия, в которых удастся провести десульфуризацию дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ppm (что соответствует современным экологическим стандартам), в присутствии иммобилизованных на силикагеле производных фосфорновольфрамовой гетерополикислоты, а также смешанных W-Zn оксидных композиций, обработанных 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Теоретическая значимость работы заключается в том, что полученные закономерности пероксидного окисления индивидуальных сероорганических соединений могут быть использованы для прогнозирования каталитической активности гетерогенных композиций различного состава.

Практическая значимость работы заключается в разработке высокоэффективных и стабильных каталитических систем для процесса десульфуризации дизельной фракции.

Положения, выносимые на защиту:

- Иммобилизованные на поверхности силикагеля композиции на основе фосфорновольфрамовой кислоты и имидазольных цвиттер-ионных соединений с сульфогруппой катализируют окисление серосодержащих соединений пероксидом водорода и десульфуризацию дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ppm; порядок активности зависит от стабильности гетерополианионов на поверхности и кислотности образцов;
- Допирование вольфрамсодержащих композиций, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования, оксидами Zn, Ni или Mn повышает их активность в окислении сульфидов и гетероциклических серосодержащих соединений пероксидом водорода, реакционная способность дибензотиофена выше на катализаторе W+Zn, тиофена – на катализаторе Ce+Zr;
- Введение никеля в W-содержащие наноструктурированные покрытия на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные методом лазерного электродиспергирования, повышает их эффективность в окислении тиофеновых производных пероксидом водорода;
- Обработка цвиттер-ионным соединением (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат) катализаторов, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования (на основе Ce-Zr и W-Zn) и лазерного электродиспергирования (на основе W-Ni), препят-

ствует их травлению в ходе окисления тиофена пероксидом водорода и повышает эффективность в десульфуризации дизельной фракции

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке целей и задач настоящей работы, провел систематизацию и анализ литературных данных по тематике исследования. Кроме того, личный вклад заключался в разработке подходов к синтезу катализаторов, в выборе экспериментальных методов исследования их физико-химических свойств и проведении каталитических экспериментов. Совместно с научным руководителем и соавторами обобщены результаты исследований, сформулированы выводы, подготовлены материалы к публикации статей и докладов для апробации на российских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена использованием независимых и взаимодополняющих методов исследования и их согласованностью с имеющимися литературными данными, а также наличием ряда публикаций в высокорейтинговых журналах.

Основные результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва 2018, 2019); 7-я международная ИЮПАК конференция по зеленой химии (Москва, 2017); XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018); XXX Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2018); XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2019); XI Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (Сочи, 2019); Международная французская конференция по катализу (Фрежюс, Франция, 2019).

Публикации и сведения об апробации работы

Основные идеи и положения работы в полной мере изложены в 8 публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Статьи:

1. Tarkhanova I.G., **Bryzhin A.A.**, Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // Surface and Coatings Technology – 2019. – V. 362 – P.132-140. (Импакт-фактор WoS: **4,16**)

2. **Bryzhin A.A.**, Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2019. – V. 257 – P.117938. (Импакт-фактор WoS: **19,503**)
3. **Брыжин А.А.**, Тарханова И.Г., Маслаков К.И., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гантман М.Г., Ростовщикова Т.Н. Наноструктурированные NiMo- и NiW-катализаторы окисления тиофена, полученные методом лазерного электродиспергирования // *Журнал физической химии* – 2020. Т. 93 – № 10 – С.1575-1583. (Импакт-фактор WoS: **0,691**)
4. **Bryzhin A.A.**, Golubina E. V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodipersion: Structure and Activity in Redox Reactions // *ChemCatChem* – 2020. – V. 12 – № 17 – P.4396–4405. (Импакт-фактор WoS: **5,686**)
5. **Bryzhin A.A.**, Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. Titanium-supported W-containing PEO layers enriched with Mn or Zn in oxidative desulfurization and the zwitterionic liquid effect // *Surface and Coatings Technology* – 2020. – V. 393 – P.125746. (Импакт-фактор WoS: **4,16**)
6. **Брыжин А.А.**, Буряк А.К., Гантман М.Г., Зеликман В.М., Шилина М.И., Тарханова И.Г. Гетерогенные катализаторы типа SILP с фосфорновольфрамовой кислотой для окислительной десульфуризации: влияние ионной жидкости // *Кинетика и катализ* – 2020. – Т. 61 – № 5 – С.688-699. (Импакт-фактор WoS: **1,0**)
7. **Брыжин А.А.**, Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. Влияние состава оксидных слоев, полученных методом ПЭО, на механизм пероксидного окисления сероорганических соединений // *Кинетика и катализ* – 2020. – Т. 61 - № 2 – С.262-270. (Импакт-фактор WoS: **1,0**)
8. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., **Брыжин А.А.**, Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы // *Журнал физической химии* – 2021. Т. 95 – № 3 – С.348-373. (Импакт-фактор WoS: **0,691**)

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы 159 страниц, включая 66 рисунков и 18 таблиц. Список литературы включает 420 наименований.

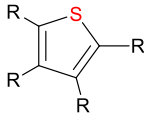
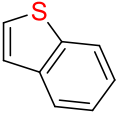
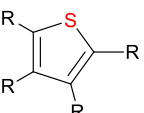
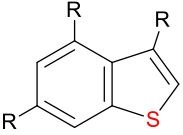
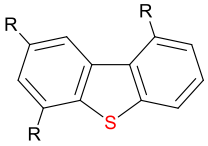
Глава 1 - Обзор литературы

1.1 Типы сероорганических соединений, содержащихся в углеводородном сырье

Присутствие сероорганических компонентов в углеводородном сырье является одним из ключевых факторов, связанных с выбросами сульфатов и оксидов серы (SO_x) в окружающую среду. Выбросы могут способствовать образованию кислотных дождей, а также обладают неблагоприятным респираторным эффектом, что приводит к ухудшению общей экологической обстановки и порче общественных построек; кроме того, сероорганические соединения (СС) отравляют катализаторы конвертера, окисляют смазочное масло и негативно влияют на работу клапанов увеличивая износ двигателя.

При анализе ряда сероорганических соединений, содержащихся в нефти и ее фракциях, можно выделить две группы веществ – коррозионно-активные (меркаптаны) и инертные (сульфиды, дисульфиды, тиофены и др.); причем, количество и молекулярный вес СС увеличиваются при переходе к более высококипящим дистилятам (Табл. 1).

Таблица 1. Распределение различных классов серосодержащих соединений по основным нефтяным фракциям [8]

Нефтяные фракции	Классы сероорганических соединений			
Бензиновая (40-200°C)	 Тиофен	$\text{R}-\text{SH}$ Меркаптаны	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ Дисульфиды	$\text{R}-\text{S}-\text{R}$ Сульфиды
Керосиновая (200-260°C)	 Тиофены	 Бензотиофены	$\text{R}-\text{SH}$ Меркаптаны	
Дизельная (220-350°C)	 Тиофены	 Бензотиофены	 Дибензотиофены	

Все больше стран поддерживают строгую ограничительную политику в отношении сокращения токсичных выбросов и переходят на современные нормативы, в том числе, по максимально допустимому содержанию серы в углеводородном сырье (10 ppm) [3]. Поэтому, проблема десульфуризации является практически-значимой задачей, привлекающей внимание для научных исследований в данной области.

1.2 Способы удаления сероорганических соединений

Требования, предъявляемые к нефтяным дистиллятам, стимулируют модернизацию традиционных и разработку новых технологий, направленных на удаление потенциально опасных серосодержащих компонентов. Все методы десульфуризации можно разделить на две группы: процессы, основанные на гидрировании углеводородного сырья (гидродесульфуризация) и безводородные методы (адсорбция, экстракция, алкилирование и окисление).

1.2.1 Гидродесульфуризация

Гидродесульфуризация (ГДС) один из важнейших процессов, который используется для снижения содержания серы в топливе и является частью совокупного процесса гидроочистки углеводородного сырья. На крупных предприятиях высокий интерес к ГДС появился благодаря доступности водорода с установок каталитического риформинга. Как правило, такой процесс осуществляется путем каталитической обработки углеводородного сырья водородом, при температурах в диапазоне 300-450°C и давлении H_2 (3-5 МПа) [9]. Химизм процесса заключается в удалении серы в виде сероводорода [9–13]. Увеличение глубины процесса может достигаться путем изменения технологических параметров – повышение давления и температуры, снижение объемной скорости подачи сырья, увеличение содержания водорода в циркулирующем водородсодержащем газе и его кратности циркуляции, а также применение более активных катализаторов. Давление процесса, содержание водорода и его кратность циркуляции являются параметрами, которые зависят от ряда отдельных нефтехимических установок риформинга и получения водорода (с последующим концентрированием). Наиболее затратным, и зачастую неприемлемым способом может быть снижение объемной скорости подачи сырья – зависит от производительности установки (определяется мощностью НПЗ) и объема реактора; так, для снижения скорости подачи и увеличения времени контакта сырья с катализатором необходима реконструкция реакторного блока для увеличения объема загрузки катализатора. Важным фактором является срок службы катализатора, поэтому для реализации процесса зачастую выбирают мягкий температурный режим (300-330°C), однако, в таких условиях не удастся достичь требуемого уровня сероочистки [9]. Поэтому разработка новых активных и стабильных катализаторов является эффективным решением проблемы увеличения глубины процесса и не требует существенных изменений технологических параметров [14].

Эффективность процесса гидродесульфуризации напрямую зависит от состава (Рис. 1) нефтяного сырья [11]. Реакционная способность в отношении отдельных групп

сероорганических компонентов уменьшается в ряду: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды > тиафены > бензотиафены > дибензотиафены > дибензотиафены с алкильными заместителями в 4 и 6 положениях [9].

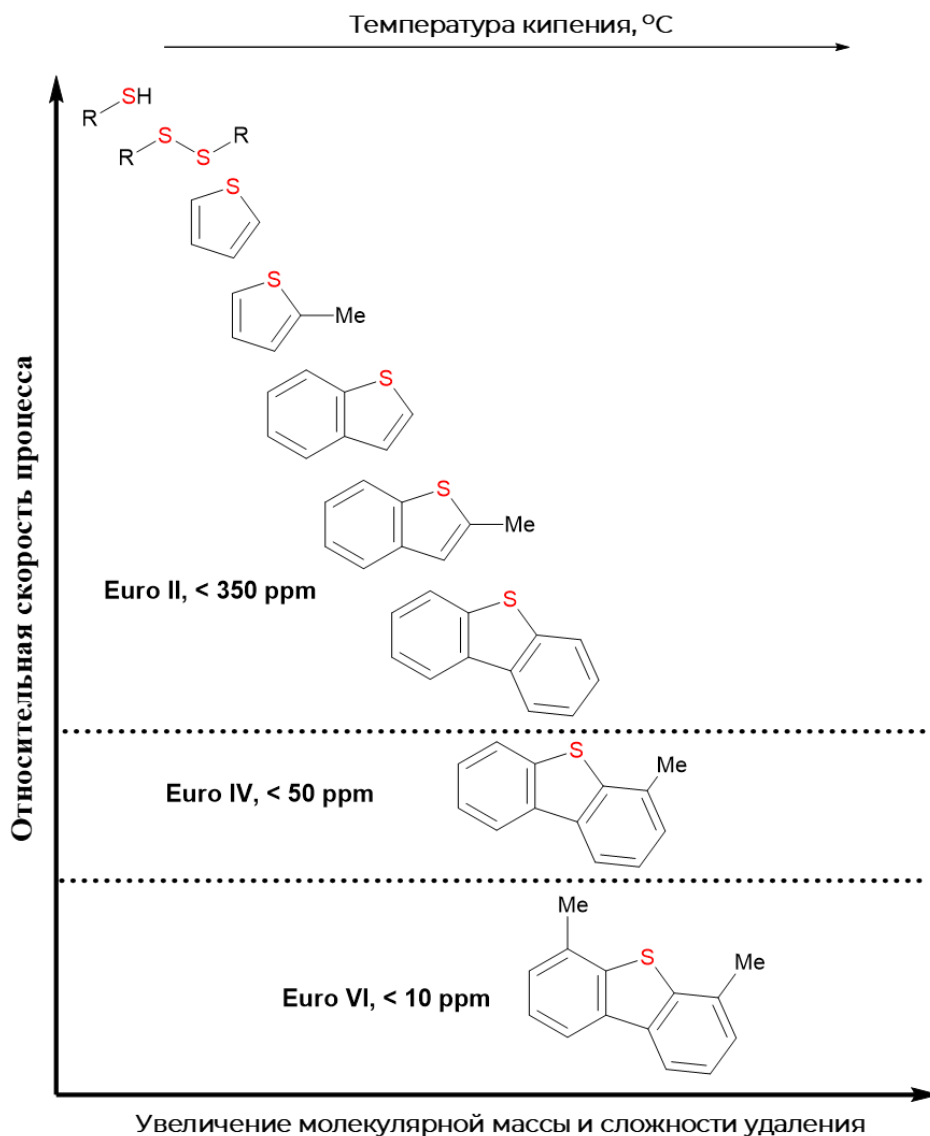


Рисунок 1. Реакционная способность СС в гидродесульфуризации [11]

Таким образом, среди многочисленных соединений легче всего гидродесульфуризации подвергается тиафен, поэтому он часто используется в качестве тестового реагента [15]. Для ГДС тиафена [12, 16–18] существует два параллельных пути процесса (**Рис. 2**). В одном случае происходит прямое гидрирование ароматического кольца; второй путь – разрушение связи C-S с раскрытием цикла за счет взаимодействия атома серы и адсорбированного водорода на поверхности.

Решающим фактором, определяющим глубину ГДС средних дистиллятов, является концентрация серосодержащих соединений, трудно поддающихся удалению, с температу-

рой выкипания более 340°C [12]. Так, исследования показывают [15, 19], что введение даже одного метильного заместителя в дибензотиофен способствует снижению степени гидрирования на 30%, а при введении 2-х заместителей – на 80% . Кроме того, если заместители расположены в непосредственной близости к атому серы реакционная способность производного снижается вследствие стерических эффектов, и наоборот, активность в отношении соединений с метильными группами (не находящимися в орто положении к сере) выше чем у соединений без заместителей, что связано с индуктивным эффектом [20, 21].

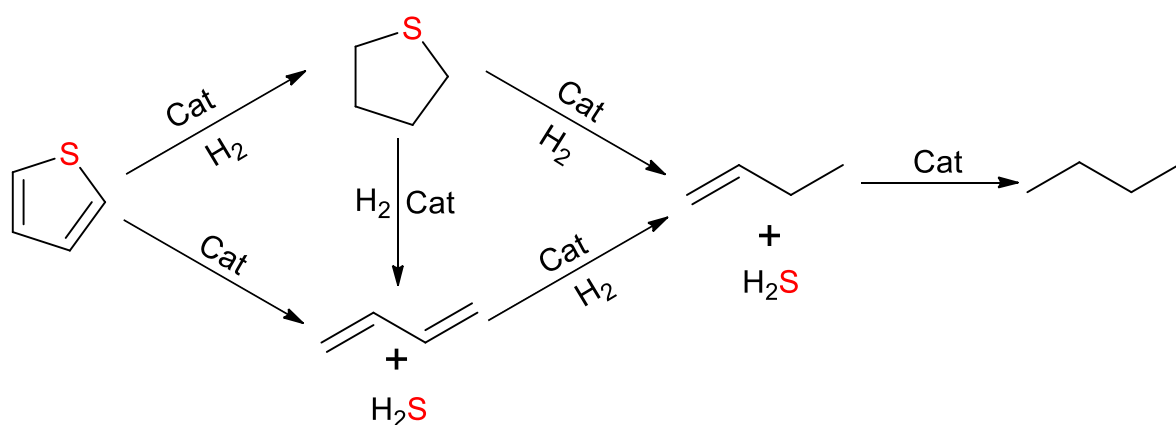


Рисунок 2. Основные пути гидродесульфуризации тиофена [12]

Удаление дибензотиофена происходит аналогично тиофену (**Рис. 3**) с преимущественным образованием бифенила и небольшого количества циклогексилбензола [10, 12, 22, 23].

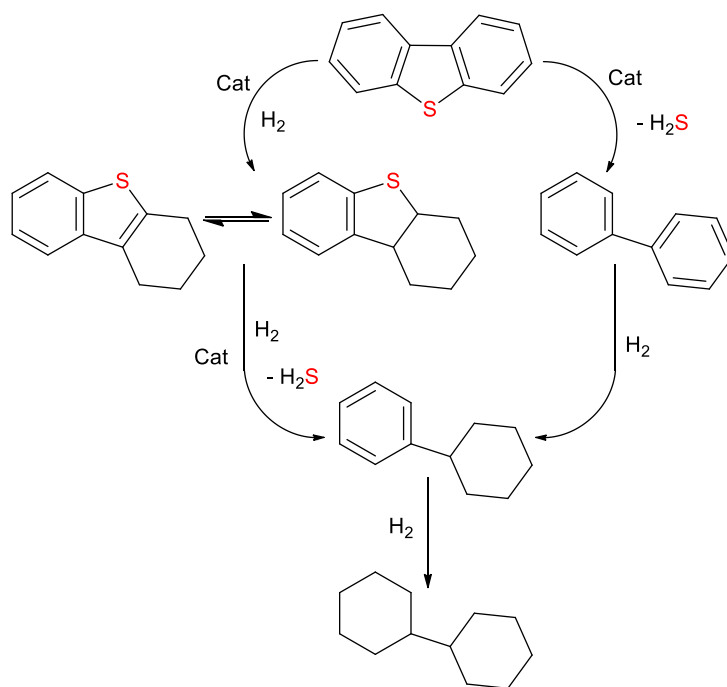


Рисунок 3. Основные пути гидродесульфуризации дибензотиофена [12]

Помимо сероорганических соединений в нефтяных фракциях содержится некоторое количество азотсодержащих компонентов, например, в прямогонной дизельной фракции – порядка 100-300 ppm [24, 25]. С появлением необходимости увеличения глубины переработки нефти, появилась задача исследования комплексного процесса гидроочистки, в состав которого также входит гидродеазотирование. Было установлено, что процесс ГДС ингибируется в присутствии органических азотсодержащих соединений [24, 26], а снижение их содержания способствует существенному увеличению скорости удаления сероорганических компонентов углеводородного сырья [11, 25–27]. Полагают, что это связано с конкурентной адсорбцией азот- и сероорганических соединений на активных центрах катализатора, причем соединения азота обладают большей адсорбционной способностью, в результате чего происходит замедление процесса гидродесульфуризации [28, 29]. Поэтому при разработке катализаторов следует учитывать влияние совместного протекания реакций гидрирования гетероароматических соединений.

Традиционно, в качестве катализаторов гидропроцессов используют сульфидные композиты на основе переходных металлов Ni(Co)-Mo(S)/ γ -Al₂O₃, известные еще с 30-х годов прошлого века как катализаторы процесса Бергиуса для ожижения угля. А в середине 80-х было установлено [30, 31], что активным компонентом такого катализатора являются кристаллиты Mo₂S (Рис. 4), которые представляют собой единичные слои Mo⁴⁺, расположенные между двумя слоями плотно упакованных анионов S²⁻, а внутри кристаллита слоистой структуры каждый атом молибдена окружен шестью атомами серы в тригонально-призматической координации, где каждый атом серы связан с тремя атомами Mo [15, 32].

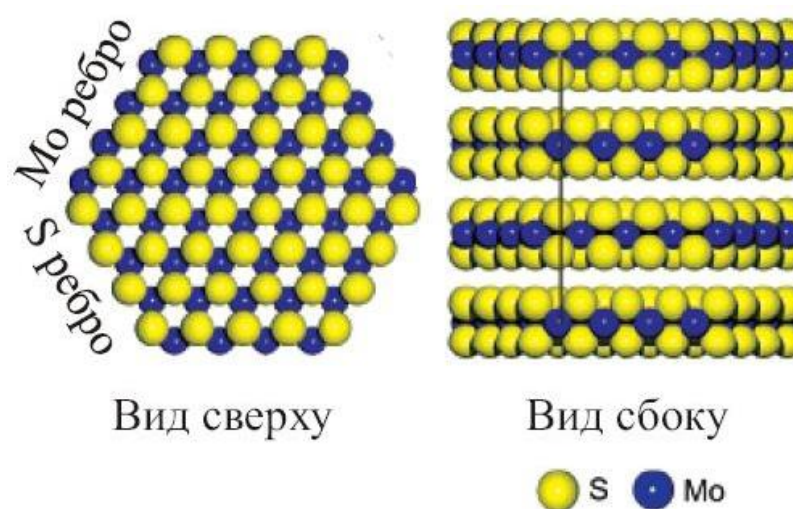


Рисунок 4. Шаровая гексагональная модель кристаллита Mo₂S [32]

В свою очередь, кристаллиты связаны сульфидными мостиками с атомами $\text{Co}(\text{Ni})$, выступающими в качестве промоторов. Введение таких промоторов существенно влияет на активность катализатора. На основании результатов исследования методом сканирующей туннельной микроскопии, Мёссбауэровской спектроскопии и DFT расчетов были достигнуты значительные результаты в понимании строения активной фазы катализаторов. Было установлено, что на поверхности катализатора, помимо ранее известных фаз кобальта (**Рис. 5**) – CoAl_2O_4 и Co_9S_8 , присутствует фаза CoMoS [15, 30, 33], причем, при высокотемпературном сульфидировании (более 400°C) образуется другая, более активная фаза CoMoS II [15].

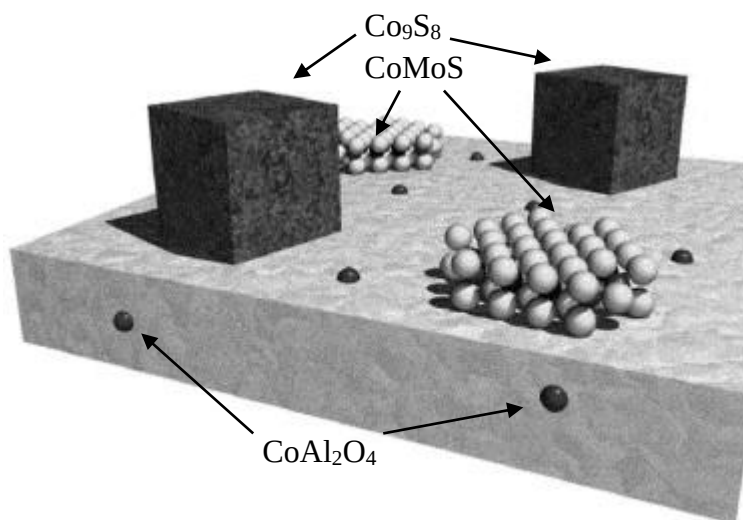


Рисунок 5. Распределение фаз на поверхности катализатора CoMoS (низкотемпературное сульфидирование) [33]

Различие в активности объясняется степенью взаимодействия с подложкой (носителем) – для фазы CoMoS наблюдается существенное взаимодействие, а в случае CoMoS II оно уменьшается и характер связи Me-S становится более ковалентным, что приводит к увеличению активности в ГДС [34]. Атомы промоторов Ni и Co располагаются на атоме S в ребре Mo_2S [35, 36], причем текстурные характеристики кристаллитов зависят от метода приготовления катализатора. Замещение молибдена кобальтом уменьшает энергию связи с поверхностью ребра, что приводит к уменьшению энергетических затрат на образование активных центров [37, 38]. Причем, в одинаковых условиях покрытие атомом S ребер уменьшается с ростом вакансий в ряду [38] $\text{Mo}_2\text{S-CoMoS-NiMoS}$, что объясняет высокую каталитическую активность промотированных катализаторов. С другой стороны, в соответствии с [39–42], роль промотора заключается в оптимизации силы связи сера-металл. Согласно принципу Себатье, оптимизация силы адсорбции CS и десорбции сероводорода приводит к наибольшей каталитической активности такого сульфидного катализатора, т.к. существует прямая зависимость теплоты образования сульфида от теплоты адсорбции CS . Авторы [43] отмечают, что фаза CoMoS II полностью промотирована, а ребра

частиц CoMoS содержат координационно-ненасыщенные центры Mo (IV) и промотированные CoMo центры, в результате чего возникает разница в активности катализаторов. В 2009 г [44] была обнаружена CoMoS фаза третьего типа с еще большей активностью. Согласно результатам анализа, полученным методом EXAF (Тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей) спектроскопии установлено, что фаза состоит из двудерного кластера сульфида кобальта, в котором два атома кобальта связаны между собой через пару атомов серы, причем такой кластер, с большей вероятностью расположен на «молибденовых» ребрах частиц сульфида молибдена. Структурные модели активной фазы и каталитических центров важны для понимания свойств катализаторов, но они не учитывают характер процесса в условиях химической реакции, поэтому в работе [43] проведен ИК-анализ адсорбированных молекул CO сульфидными композитами в различных состояниях. Авторы отмечают, что активная фаза сульфида молибдена имеет в основе динамический характер, т.е. координация серы является обратимой и зависит от предварительной обработки и условий реакции. Результаты подтверждают, что количество вакантных центров на катализаторе и/или степень координационной ненасыщенности этих участков увеличивается в результате ГДС тиофена, вызывая дезактивацию. Сопоставление данных ИК-спектроскопии и активности образцов в результате каталитических испытаний показывает (Рис. 3), что основные этапы гидродесульфуризации дибензотиофена (путь через предварительное гидрирование с образованием тетрогидродибензотиофена) катализируются сульфидными частицами на активной фазе, а лимитирующие стадии (путь прямого гидрирования с образованием бифенила) катализируются анионными вакансиями.

Основные модификаторы активной фазы катализаторов Ni(Co)-Mo(S)/ γ -Al₂O₃ гидропроцессов это неметаллы P, B, F – они включаются в структуру композитов из соответствующих им анионов и кислот [45–47], либо гетерополисоединений [48, 49]. Действие модификаторов объясняется подавлением негативного взаимодействия «носитель-активная фаза» за счет ослабления реакционной способности носителя; формированием полиоксометаллатов, которые сульфидируются легче частиц оксидов; образованием более активной многослойной фазы CoMoS II; образованием полиоксометаллатов или солей фосфат аниона, которые способствуют миграции промотора в носитель, что снижает потери промотора в условиях химической реакции. Зависимость содержания промоторов от активности каталитических композиций проходит через максимум – повышение активности связано с описанным выше действием модификаторов, а последующее снижение происходит в связи с увеличением концентрации протонов H⁺, что приводит к образованию оксидных агломератов и уменьшению дисперсности активной фазы, в результате чего катализатор сульфидируется не полностью и снижается его активность. Использование ме-

таллических промоторов в системах типа NiMoS-Me (Me – d-металл) является также актуальной областью исследований, но изучено в меньшей степени. Так, например, действие добавок цинка [50] заключается в подавлении низкоактивных шпиннелей $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, тем самым формируется большее количество активной сульфидной фазы $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$. А добавки ванадия [51, 52] повышают общую каталитическую активность за счет синергии с собственной активностью. Также получили распространение работы [53–56] по совместному использованию благородных металлов (Ir, Pt, Rh, Pd, Ru) и Mo, однако, их стоимость ограничивает широкое применение в промышленных масштабах.

Характер носителя определяет дисперсность оксидной и сульфидной фаз катализаторов, состав активных частиц на поверхности и их распределение по размерам, селективность процесса, сульфидирование нанесенного предшественника, дезактивацию и т.д. Поэтому носитель является важной составляющей гетерогенных каталитических композиций и большая часть работ посвящена улучшению его свойств. Лидерство среди известных носителей (углеродные материалы, ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) принадлежит гамма-оксиду алюминия [57], благодаря развитой поверхности, высокой насыпной плотности, термической устойчивости и возможности регенерации; поэтому улучшение свойств такого носителя привлекает внимание ученых и промышленников. Так, допирование носителя бором и/или фосфором оптимизирует кислотность поверхности и текстурные характеристики, повышает термостабильность и прочность [58–63], что в дальнейшем отражается на стабильности и активности катализатора. При модификации носителей металлами, например, роль титана заключается в смещении электронной плотности от Ti к активной фазе катализатора [64, 65]; в случае галлия [66] и цинка [50] – происходит образование шпиннелей с носителем $(\text{Zn}(\text{Ga})\text{Al}_2\text{O}_4)$, что препятствует переходу никеля/кобальта в шпинель в процессе термической обработки на стадии синтеза. Щелочные металлы [67–69] используются для подавления побочного процесса гидрирования олефинов, с целью получения селективных катализаторов гидроочистки бензинов каталитического крекинга. Введение цеолитных компонентов (эрионит, морденит, ЦВМ) способствует повышению эффективности процесса [15, 57] за счет увеличения концентрации электроноакцепторных центров, активирующих сероорганические соединения.

Таким образом гидродесульфуризация в настоящий момент является частью основной стабильной технологии (гидроочистки) и направлена на удаление сероорганических соединений. Благодаря современным квантово-вычислительным методам за последнее десятилетие были достигнуты большие успехи в разработке новых катализаторов ГДС. Совершенствование структуры и методов синтеза активных композиций обусловлено, прежде всего, растущей потребностью, а также стремлением к повышению эффектив-

ности гидродесульфуризации. Однако, ряд недостатков процесса, а также ужесточение нормативов, ограничивающих содержание серы, стимулируют разработку и поиск новых альтернативных методов сероочистки.

1.2.2 Экстракционная сероочистка

Метод экстракционной сероочистки основан на селективном извлечении сероорганических компонентов из углеводородного сырья за счет разницы растворимости в полярных растворителях. Выбор экстрагента влияет не только на разделение фаз и качество рафината, но и определяет экономику процесса.

В работе [70], для извлечения СС из модельной смеси использовали диметилформамид (ДМФА). Эффективность растворителя в отношении сероорганических компонентов уменьшалась в ряду: бензотиофен > дибензотиофен > 4-метилдибензотиофен > 3-метилбензотиофен > 4,6-диметилдибензотиофен > 2-N-октилтиофен > 1-додекантиол. В результате чего удалось снизить содержание бензотиофена и 1-додекантиола на 70.3% и 12.4% соответственно. Таким образом, селективность ДМФА в отношении неароматических соединений достаточно низкая, что может негативно влиять на процесс экстракции реального сырья. Эффективность удаления соединений серы ацетонитрилом варьируется в диапазоне 20-50% [71]. Причем, степень извлечения увеличивается при переходе к низкомолекулярным производным тиофена. В другом исследовании проведено сравнение наиболее распространенных растворителей [72], в результате чего было установлено, что эффективность экстрагентов в отношении тиофена, дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена имеет следующую зависимость: N-метилпирролидон $\approx$ диметилформамид > ацетонитрил. Кроме того, особое внимание следует уделить скорости процесса – увеличение времени экстракции способствует более глубокому обессериванию. Зачастую, не смотря на высокую растворяющую способность N-метилпирролидона, для удаления СС необходимо проводить процесс многократно [73], что снижает выход рафината. Для решения этой проблемы авторы [74] предлагают использовать экстрагент с добавлением воды, что способствует уменьшению растворимости углеводородной фазы и облегчает процесс регенерации растворителя. Большинство традиционных экстрагентов являются горючими и высокотоксичными соединениями, поэтому в работе [75], для извлечения сероорганических соединений из модельного топлива предлагают использовать полиэтиленгликоль – биологически инертный «зеленый» растворитель. Эффективность удаления бензотиофена, дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена составляет 69%, 76% и 43% соответственно. Для увеличения глубины процесса извлечения ДБТ (от 512 до 10 ppm, 98%) необходимо проводить экстракцию трижды, причем, эффективность регенери-

рованного растворителя снижается на 20%. Следует отметить, что в «идеальной» модели непрерывного режима экстракции растворитель извлекается, очищается и направляется в рецикл. Такой растворитель обладает меньшей эффективностью извлечения, что компенсируется добавлением свежей порции растворителя. Кроме того, это приведет к увеличению количества адсорбента необходимого для процесса регенерации. Поэтому эффективность того или иного растворителя можно оценить непосредственно только для определенного типа углеводородного сырья. Так, при переходе к прямогонному бензину [76] степень извлечения в зависимости от растворителя увеличивалась в ряду: диметиламин > фурфурол $\approx$ диметилформамид > диметилсульфоксид > ацетонитрил. В дизельном же топливе (430 ppm), среди ацетонитрила, N-метилпирролидона, ДМФА и метанола, наиболее эффективным оказался N-МП.

Не смотря на достоинства экстракционной сероочистки (низкая температура, атмосферное давление), в большинстве случаев метод малоэффективен; для получения низкосернистого топлива требуется проводить многостадийный процесс, что приводит к увеличению расхода растворителя, а также появляется необходимость в использовании дополнительного коррозионно-устойчивого оборудования (дистиллятор, сепаратор, адсорбер). Для селективного извлечения СС, помимо экстракции, используют адсорбционные методы.

1.2.3 Адсорбционная сероочистка

Адсорбционная сероочистка (АС) представляет собой процесс извлечения сероорганических соединений из углеводородного сырья за счет селективного взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбционной поверхностью. Существуют разные типы АС, включая физическую адсорбцию, π -комплексобразование, селективную адсорбцию и кислотно-основное взаимодействие [77–80].

Физическая адсорбция (взаимодействие за счет Вандерваальсовых сил) в значительной степени зависит от площади поверхности адсорбентов, характеризуется отсутствием возможности регулирования селективности между адсорбатом (например, соединениями серы) и углеводородной средой [78].

π -Комплексообразование является одним из типов химического комплексобразования, основано на нековалентном взаимодействии между адсорбентом и СС. Такие взаимодействия сильнее чем Вандерваальсовы, что обеспечивает более высокую селективность [81]. Такая адсорбция может возникать при использовании адсорбентов, содержащих ионы Fe^{2+} , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} [77, 78, 80, 82–87]. Связи, образующиеся в результате этого взаимодействия, прочнее и, тем не менее, легко разрушаются при измене-

нии температуры или давления, что повышает емкость и селективность по отношению к соединениям серы [82].

Установлено [78, 88–90], что некоторые адсорбенты способны участвовать в *селективной адсорбции*, посредством прямого взаимодействия S-Me, что значительно повышает эффективность и селективность процесса. Координационно-ненасыщенные ионы металлов демонстрируют сильное сродство к соединениям серы, что особенно ярко проявляется в случае металлоорганических каркасных структур (MOF – metal-organic frameworks) [78], так как они состоят из иона металла или кластера ионов, связанных органическим линкером [91].

Кисотно-основное взаимодействие является еще одним механизмом адсорбции, где сероорганические соединения проявляют слабую основность и взаимодействуют с кислотными центрами на носителе [77, 78]. Для понимания процесса были широко изучены оксиды алюминия, титана и кремния. В работе [92] обнаружили, что адсорбция СС на TiO_2 и Al_2O_3 происходит, в основном, на активных брэнстедовских кислотных центрах. С другой стороны, эффективность обессеривания в присутствии цеолитов зависит от количества кислотных центров Льюиса [93–95] – на **Рис. 6** приведена схема такого взаимодействия (неподеленная пара электронов на атоме серы реагирует с кислотным центром на цеолите).

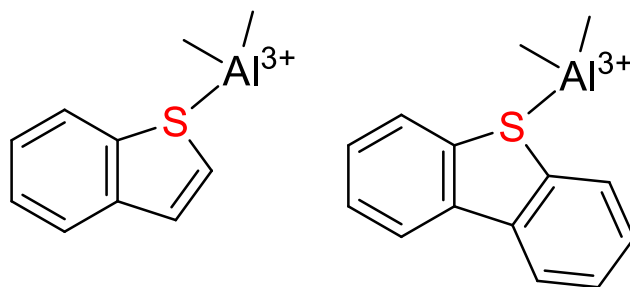


Рисунок 6. Схема кислотно-основного адсорбционного взаимодействия между активными центрами льюиса и производными тиофена, в присутствии цеолита [94]

В последнее время для обессеривания широко используют металлоорганические каркасные структуры [77, 78, 96, 97]. Их емкость и селективность напрямую зависит от структуры и строения металлического кластера и органического линкера [77]. Ключевой особенностью таких композиций является своеобразная «гибкость», обеспечивающая возможность формирования каркасных структур на основе большинства металлов периодической таблицы, что способствует широкому диапазону физических и химических свойств материала. Тем не менее, большинство линкеров неустойчивы в гидротермальных условиях [98], а пористость таких структур (MOF) бывает слишком мала, что снижает емкость по сравнению с другими высокопористыми материалами [99], например, активиро-

ванными углями. Такие адсорбенты представляют собой класс микрокристаллических материалов, полученных путем карбонизации и последующей активации [100]. Для увеличения селективности в структуру активных углей дополнительно вводят различные металлы (Cu, Co, Ni, или Mn) [101–103]. Однако, широкое распределение пор по размерам, а также диффузионные ограничения снижают адсорбционную активность такого класса соединений [104]. Оксиды металлов (Fe, Ni, Co и тд.) обладают низкой стоимостью, чем вызывают интерес для использования в адсорбционной сероочистке [105], но из-за небольшой адсорбционной емкости они проявляют эффективность только в отношении неароматических низкомолекулярных СС [106]. МСМ-41 и SBA-15, представляют собой группу структурированных мезопористых кремнеземов, которые могут использоваться в качестве адсорбентов для АС [78]. В отличие от оксидов металлов, МСМ-41 и SBA-15 обладают большой удельной поверхностью, а размер пор (до 10 нм и более) обеспечивает широкий доступ к активным центрам [77]. Синтез таких соединений достаточно простой и экономичный, кроме того, цеолиты могут быть функционализированы различными металлами и оксидами металлов для увеличения селективности и эффективности адсорбционной сероочистки [107, 108].

Для примера, в **Табл. 2** приведены различные адсорбенты и их эффективность в обессеривании модельного топлива и нефтяного сырья.

Таблица 2. Эффективность адсорбентов в обессеривании углеводородных систем

<i>Адсорбент</i>	<i>Состав СС</i>	<i>Концентрация</i>	<i>Эффективность</i>
MOF-74(Ni)@ γ -Al ₂ O ₃ [97]	3-МТ, БТ, ДБТ, 4,6-ДМДБТ	250-1000 ppm S	11.7 ppm ДБТ ДБТ = БТ > 4,6-ДМДБТ > 3- МТ
Наночастицы Ni на MIL-101(Cr) [96]	Т	100–700 ppm S	9.53 ppm
Zn, Ni, Cu-BTC [109]	Т, БТ, ДБТ	2000 ppm S	6.34, 7.46, и 10.92 ppm S для Т, БТ и ДБТ соответственно
Zn-Y [110]	Т	1000 ppm S	21.12 ppm
Na-Y/BEA, Ce-Y/BEA, Ca-Y/BEA [111]	Т	200 ppm S	конверсия 26.8%, 94.9% и 42.1% для Na-Y/BEA, Ce-Y/BEA и Ca-Y/BEA соот- ветственно

Продолжение Таблицы 2

<i>Адсорбент</i>	<i>Состав СС</i>	<i>Концентрация</i>	<i>Эффективность</i>
Ag/BEA and Cu/BEA [112]	Т и БТ	смесь Т (150 ppm S) БТ (50 ppm S)	конверсия 92% и 87% общей серы для Cu/BEA и Ag/BEA соответственно
Ce/BEA [113]	Т, 3-МТ, БТ и ДБТ	100 мг/л S в каждой мо- дельной смеси соответствующего субстрата	Т > 3-МТ ≈ БТ ≈ ДБТ 14.96, ~12, ~13.5 и 13.62 ppm соответственно
CuO/SBA-15 [114]	Т	600 мг/л тиофена	11.03 ppm S
Zn-IL-SBA-15 [115]	Т, БТ и ДБТ	500 ppm S в каждой мо- дельной смеси соответствующего субстрата	конверсия 53% ДБТ, 20% БТ, 8% Т
Ni-KIT-6 [116]	Т и бензин ка- талитического крекинга	517 ppm S в мо- дельном топливе и 510 ppm S в бензине	25 ppm и 1.60 ppm S для мо- дельного топлива и бензина
Ag, Ni, Ce/Al-SBA-15 [117]	смесь БТ, ДБТ, и 4,6-ДМДБТ и дизельное топливо	500 ppm S в мо- дельном топливе и 187.2 ppm S в дизеле	7.31, 5.64 и 4.23 ppm в мо- дельном топливе для Ag, Ni и Ce соответственно; 1.80 ppm в дизеле для Ni.

Также, как и в случае экстракционной сероочистки, АС проводится при умеренных температурах, низком давлении, без использования дорогостоящего водорода. Однако, без поддержки других технологий, широкое использование такого процесса ограничено необходимостью индивидуального подбора сорбентов для определенного типа углеводородного сырья, и введения дополнительных сопутствующих методов регенерации.

1.2.4 Алкилирование в сероочистке

Еще одним способом сероочистки является комбинированный процесс алкилирования СС с последующей дистилляцией. Под действием «кислотных» катализаторов тиофеновые соединения вступают во взаимодействие с олефинами, в результате чего проис-

ходит увеличение молекулярной массы, и в то же время повышается температура кипения; затем алкилированные сероорганические соединения удаляются путем разгонки углеводородного сырья [118–121]. Впервые подобный процесс («OATS» – олефиновое алкилирование тиофеновой серы) был предложен и запатентован компанией British Petroleum как альтернативный метод снижения содержания серы до требуемого уровня (менее 10 ppm) [3]. Использование традиционных катализаторов алкилирования (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 , FeCl_3 , P_2O_5) в обессеривании нефтяных фракций связано с рядом проблем, включая коррозию оборудования и загрязнение окружающей среды [122]; поэтому для предотвращения возможных негативных последствий в последние годы разрабатывают гетерогенные композиции, обладающие кислотными свойствами: цеолиты [123–131], нанесенные гетерополикислоты [121, 122, 132–134], макропористые смолы [135–139].

Для оценки эффективности цеолитов, в работах [128, 129] использовали системы проточных реакторов (газ носитель – азот). Алкилирование модельных смесей проводили в присутствии 1-гексена при температуре 60–90°C и давлении 1.5 МПа. На катализаторе HMSCM-22 удалось достичь высокой конверсии тиофена (99%), причем с уменьшением соотношения Si/Al_2 происходило увеличение кислотности и конверсии субстрата. При многократном использовании цеолита, его активность снижалась в связи с блокированием микропор. На **Рис. 7** приведена основная схема алкилирования тиофена на катализаторе HMSCM-22, а также влияние соотношения Si/Al_2 на селективность процесса.

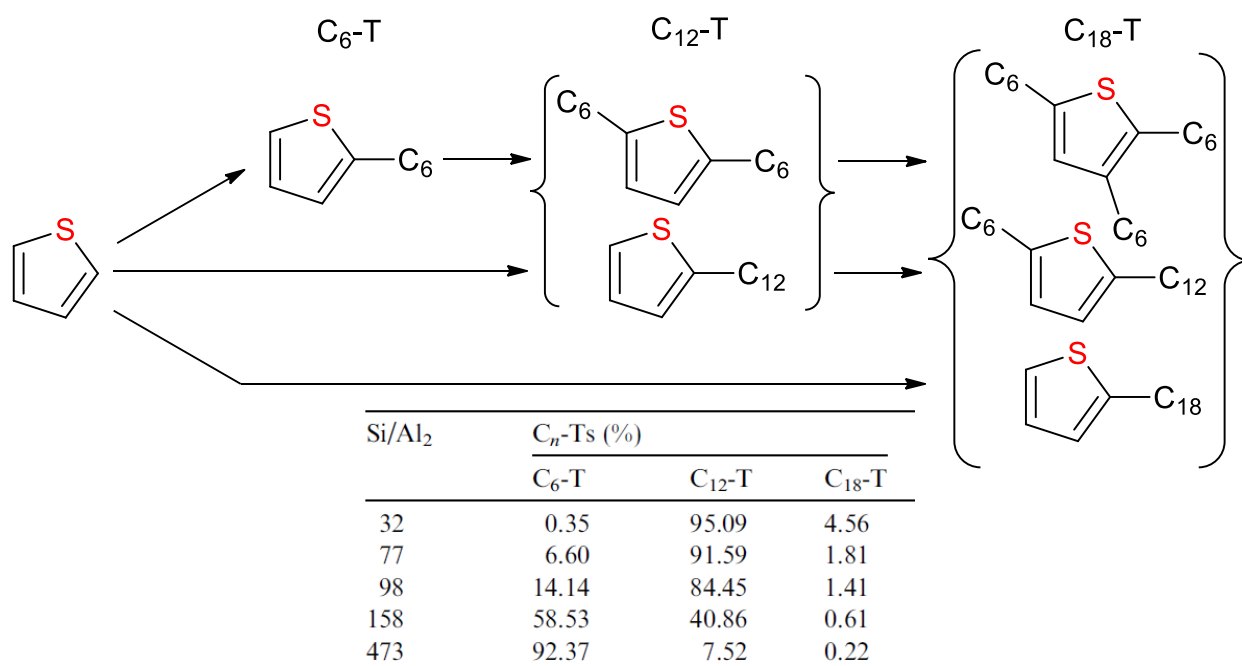


Рисунок 7. Схема алкилирования тиофена. Распределение продуктов процесса в зависимости от соотношения Si/Al_2 в цеолите HMSCM-22 [128]

Цеолит Н β с соотношением $\text{Si}/\text{Al}_2 = 120$, предварительно был фторирован разным количеством плавиковой кислоты для увеличения общей кислотности гетерогенного образца и улучшения каталитических свойств. Образец Н β с содержанием ионов фтора 0.3 масс.% обладал максимальной активностью (конверсия тиафена 94.55% за 2 ч) и кислотностью бренстеда, при увеличении содержания – «F» вступал в реакцию с терминальной группой $\text{Si}-\text{OH}$, а также с $\text{HO}-\text{Al}-\text{F}_y$, в результате чего происходило уменьшение бренстедовской и увеличение льюисовской кислотности; в образцах с содержанием более 1 масс.% F происходило разрушение каркаса цеолита и снижение общей кислотности [129].

В работах [124, 125] для изучения алкилирования 3-метилтиофена на цеолитах был выбран олефин – 2-метил-1-пентен, процесс проводили при 85°C и атмосферном давлении в реакторе насадочного типа. Установлено, что природа изучаемых образцов (HBEA, HMCM-22 и HY) не существенно влияет на скорость алкилирования (конверсия субстрата составила порядка 90%). Однако, HBEA ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 9,8$) обладал наибольшей стабильностью и селективностью (моноалкилирование), в присутствии HMCM-22 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 21.3$) выход продуктов димеризации был наименьший, HY ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 11.8$) – наименее перспективный цеолит в связи с низкой стабильностью. Такие различия могут быть связаны с предполагаемой областью протекания реакции – HMCM-22 (внешняя поверхность), HBEA (внутри прямых каналов пор), HY (большие полости цеолита).

MCM-41 с нанесенной фосфорной кислотой использовали для обессеривания бензина каталитического крекинга [130, 131] в периодическом реакторе автоклавного типа (150°C, 0.20 МПа). Среди испытанных образцов наибольшей активностью (конверсия порядка 100%) обладал катализатор с массовым соотношением $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MCM-41} = 6$ к 1. Было установлено, что селективность процесса в отношении моноалкилированных продуктов растет с уменьшением концентрации пропиточного раствора кислоты и, соответственно, уменьшением общей кислотности образцов; кроме того, разбавление кислот уменьшало вязкость растворов, что способствовало более эффективной адсорбции внутри пор мезопористого структурированного материала для образования кристаллического фосфата кремния в процессе обжига, являющегося активной фазой процесса (согласно рентгеноструктурному анализу).

Для алкилирования модельной смеси (3-метилтиофен в углеводородной среде) 2-метил-2-бутеном, широко используют нанесенные фосфорновольфрамовые гетерополи-кислоты. Среди катализаторов, протестированных в автоклаве, более активным (конверсия субстрата 100%) оказался образец на оксиде кремния с 36 масс.% гетерополи-кислоты [133], кроме того, выход димеров олефина был минимальный при 85°C. Низкую активность других композиций на MCM-41 и SBA-15 с тем же содержанием активной фазы

объясняют изменением структуры типа Кеттина в процессе синтеза катализаторов. В проточном реакторе под давлением [134] использование образца с содержанием активной фазы ГПК 40 масс.% на поверхности оксида кремния способствует образованию преимущественно диалкилированных соединений, причем конверсия алкена составляет порядка 65%. Такой катализатор сохранял свою активность даже через 15 ч непрерывного использования в модельном топливе, поэтому были проведены испытания по сероочистке бензина (содержание общей серы – 340 ppm) – в оптимальных условиях (123°C, 0.5 МПа, 2 ч использования) конверсия составила 87%.

Ионно-обменные смолы Amberlyst 35, обладающие кислотными характеристиками, благодаря своей макропористой структуре широко используются в различных органических реакциях, в том числе, для алкилирования сероорганических соединений в обессеривания модельного и нефтяного сырья [135–138]. Изоамилен, тиофен, толуол и октан – модельную смесь и Amberlyst 35 помещали в автоклав, процесс проводили при 100-240°C и перемешивании. Конверсия тиофена составила 100%, однако выход моно- и триалкилированных продуктов снижался при повышении температуры. Для решения данной проблемы предложили вводить в реакционную смесь метанол, который ингибировал процесс олигомеризации изоамилена при сохранении конверсии серосодержащего субстрата, тем самым повышая селективность катализатора; кроме того, в результате побочной этерификации образуются простые эфиры, обладающие высоким октановым числом, что способствует повышению качества топлива – влияние $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на процесс объясняют его высокой полярностью; однако, метанол уменьшает константу скорости реакции и увеличивает энергию активации, такой эффект может быть уменьшен с ростом температуры. Исследование квантово-химическим методом DFT показало, что начало основной и побочной реакции происходит из стабильного алкоксидного промежуточного соединения (активированного олефина), который образовывается при протонировании олефина, адсорбированного на катализаторе. Тиофен более склонен к адсорбции на алкоксидном комплексе, чем алкены, и энергия активации алкилирования серы ниже (34 кДж/моль), чем для димеризации алкенов. Кроме того, расчеты показали, что алкилирование серы представляет экзотермическую реакцию, в то время как димеризация алкенов – эндотермическая. Сочетание теоретического и экспериментального исследования может обеспечить надежные ориентиры для оптимизации условий реакции и увеличения эффективности процесса за счет снижения побочных реакций, что будет выгодно для дальнейшего применения смол Amberlyst 35 в процессе десульфуризации углеводородного сырья.

Алкилирование с последующей дистилляцией является альтернативным способом эффективного удаления сероорганических соединений, однако, селективность процесса

лимитируется содержанием различных гетероароматических соединений в системе; сложное аппаратное оформление (высокое давление и температура) и повсеместное образование олигомеров ограничивают распространение данного метода в обессеривании углеводородного сырья.

1.2.5 Биообессеривание

Биообессеривание – процесс удаления сероорганических соединений из углеводородного сырья, в основе которого лежит ряд ферментативно-катализируемых реакций под действием различных микроорганизмов [140]. Данный метод вызывает интерес отсутствием побочных продуктов, мягкими условиями и низкими энергозатратами. Биообессеривание может происходить в аэробных или анаэробных условиях, причем анаэробный процесс происходит, как правило, медленнее, но с образованием схожего состава продуктов. Существует три основных пути (Рис. 8) аэробной биодесульфуризации [141].

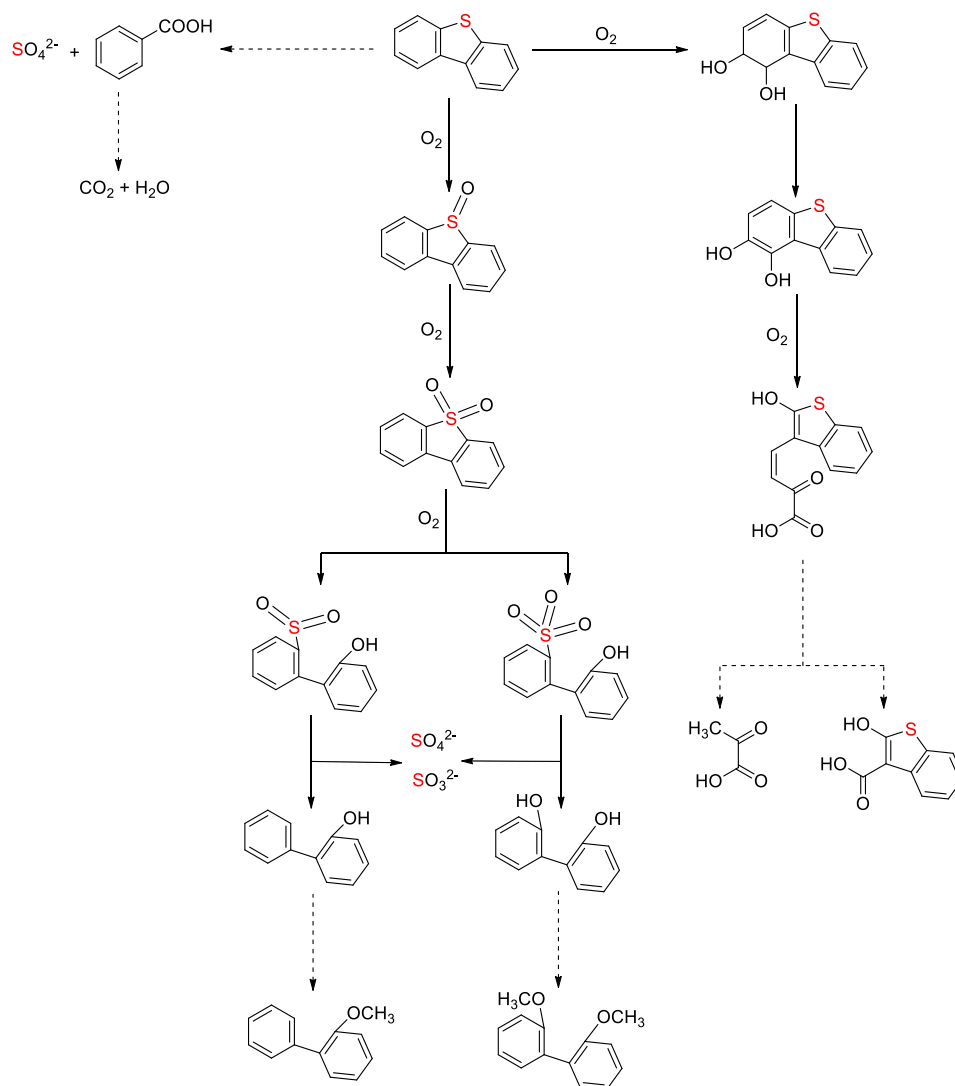


Рисунок 8. Основные пути процесса аэробной биодесульфуризации [141]

Первый – полная биодесульфуризация, протекающая через образование бензойной кислоты, с последующим формированием углекислого газа и воды; путь «Кодама» – расщепление углерод-углеродных связей с образованием водорастворимых побочных продуктов, которые могут ингибировать процесс окисления ДБТ [142]; путь формирования сульфоксидов и сульфонов – наиболее приемлемый, т.к. эффективность процесса напрямую зависит от способности биокатализатора удалять серу без изменения структуры углеродного скелета, что влияет на октановое число и стоимость сырья. Первые два «пути» вызывают глубокие изменения в углеводородном составе и могут быть пригодны для биоремедиации – очистки вод, почв и грунта от топливных разливов [143]. Анаэробный процесс происходит под действием определенных сульфатвосстанавливающих бактерий-прокариотов, представители которых, например, *Desulfovibrio desulfuricans*, выделяют водород в процессе дыхания [144]. Не смотря на скорость такой десульфуризации, было установлено, что в присутствии *Desulfovibrio desulfuricans*, содержание серы в Кувейтской нефти может быть снижено на 21 масс.% [145], в присутствии *Desulfobacterium indolicum* удалось очистить дизельное топливо (исходная концентрация серы 166 ppm) на 81.5 % за 72 ч [146], также сообщается об активности штаммов *Pyrococcus furiosus* [147] и *Nocardioform actinomycete FE9* [148] в отношении различных модельных систем. Несмотря на то, что ведение процесса в анаэробных условиях обладает рядом преимуществ (отсутствие принудительной аэрации, возможность переработки продуктов обессеривания (сероводород) на традиционном промышленном оборудовании, отсутствие нежелательных побочных продуктов, высокая энергетическая эффективность бактерий), однако удельная активность большинства анаэробных штаммов в отношении алкилированных тиофенов минимальна, кроме того, специфические ферменты и гены, ответственные за процесс десульфуризации, все еще остаются малоизученными. Поэтому, аэробные штаммы пользуются приоритетом в биообессеривании и широко изучались до настоящего времени [141].

Для осуществления конкурентоспособного биообессеривания необходимо проводить поэтапный процесс [149]: (1) создание активных покоящихся клеток (биокатализаторов) с высокой специфической активностью; (2) образование двухфазной системы, содержащей топливную фракцию, водную фазу и биокатализатор; (3) биодесульфурация широкого спектра органических соединений серы с подходящей скоростью; (4) сепарация очищенной нефтяной фракции, извлечение биокатализатора и его возврат в рецикл; (5) эффективная очистка сточных вод. Каждый этап зависит от ряда факторов. Исследования в области конфигурации, обработки и проектирования реактора играют важную роль в разработке и коммерциализации технологии биообессеривания. Эффективность различных штаммов в обессеривании модельного и реального сырья представлена в **Табл. 3**.

Результаты показали, что все бактерии способны удалять ДБТ по пути образования сульфоксидов и сульфонов, причем их активность увеличивается в отношении алкилированных производных [141].

Таблица 3. Биообессеривание модельного и нефтяного сырья

Штамм	Субстрат (конверсия)	Температура, °С	Время, ч	Ссылка
<i>Bacillus subtilis</i> WU-S2B	ДБТ (40%) 2,8-ДМДБТ (48%) 4,6-ДМДБТ (44%)	50	72	[150]
<i>Rhodococcus</i> sp. ECRD-1	ДБТ (83%) 4,6-ДЭДБТ (75%)	25	288	[151]
<i>Paenibacillus</i> sp. A11-2	4-МДБТ (26%) 2,8-ДМДБТ (24%) 3,4,6-ТМДБТ (30%)	50	22	[152]
<i>Rhodococcus erythropolis</i> FSD-2	Дизель - 198 ppm (94%)	30	12	[153]
<i>Mycobacterium phlei</i> WU-0103	Прямогонный бензин – 1000 ppm (52.5%)	45	72	[154]
<i>Gordonia nitida</i> CYKS1	Дизель - 250 ppm (76%)	30	20	[155]
<i>Pseudomonas delfieldii</i> R-8	Дизель - 591 ppm (47%)	30	16	[156]

Не смотря на высокие перспективы роста и развития биотехнологических процессов, на данный момент, биообессеривание остается медленной и дорогостоящей технологией переработки углеводородного сырья; дальнейшее развитие гидродесульфуризации, адсорбционной сероочистки и окислительного обессеривания может в будущем ограничить широкие исследования в данной области [141].

1.2.6 Окислительное обессеривание

Окислительное обессеривание или окислительная десульфуризация (ОДС) – современная технология для удаления серы из углеводородного сырья, которая реализуется путем сочетания процесса окисления с последующей очисткой топлива от сульфоксидов и сульфонов [3]. Значительные изменения в полярности и температуре кипения сероорганических компонентов позволяют использовать известные методы удаления окисленных продуктов – экстракцию, адсорбцию и дистилляцию. Окислитель, определяющий условия процесса, является ключевым компонентом ОДС. Основные окислители: пероксид водорода [157–160], органические пероксиды [161–163], кислород [164–166], озон [167, 168]. Несмотря на широкий выбор, пероксид водорода неоднократно упоминается как наиболее

пригодный и часто используемый, в связи со своей экологичностью (в результате окисления образуется вода), доступностью и высокому содержанию активного кислорода (47 масс.%) [1, 3, 169, 170]. В целом, ОДС привлекает внимание для глубокого изучения и поиска новых активных каталитических систем (**Рис. 9**) благодаря относительно мягким условиям (атмосферное давление, температура 40-85°C), эффективности и возможности реализации на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании в сочетании с индустриальным процессом гидродесульфуризации [3].

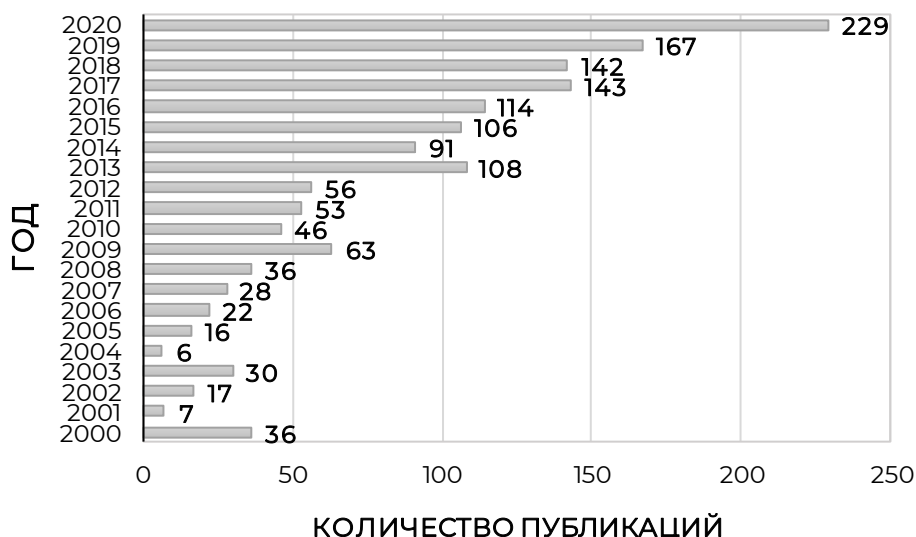


Рисунок 9. Количество опубликованных работ по ОДС, начиная с 2000 г. (источник – система SCOPUS, ключевая фраза "oxidative desulfurization", по состоянию на 1.04.2021 г)

Для увеличения скорости процесса пероксидного окисления используют различные гомогенные каталитические системы, включающие органические кислоты, а также гетерогенные, в виде иммобилизованных полиоксометаллатов, оксидов металлов и структурированных металлокомплексов.

Катализаторы, не содержащие металлов, обладают перспективой для осуществления любых реакций, поскольку в процессе не задействуются дорогостоящие и, часто, токсичные металлосодержащие компоненты. Преимущественно для ОДС используются простые кислоты брэнстеда, такие как HCOOH и CH_3COOH , причем, их активность обусловлена образованием пероксокислот (**Рис. 10**) в процессе окисления сероорганических соединений. Такие системы можно рассматривать как альтернативу металлосодержащим катализаторам, несмотря на все факторы риска, связанные с высокой кислотностью [171–174]. Проблема выделения гомогенных катализаторов из реакционной среды ограничивает многократное применение таких систем на практике, к тому же, образование кислотных стоков оказывает негативное влияние на окружающую среду. Поэтому крайне необходи-

мы новые «бренстедовские катализаторы», которые позволят избежать ряд недостатков гомогенных систем.

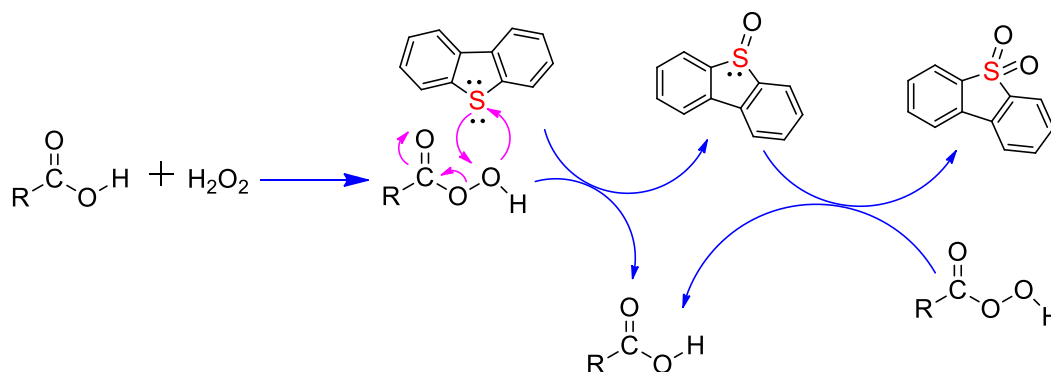


Рисунок 10. Механизм окисления ДБТ в присутствии органических кислот [3]

Оксиды металлов широко востребованы как активные катализаторы для органического синтеза, в том числе, для окисления ряда сероорганических соединений; они нерастворимы в органических растворителях, стабильны и доступны. Несмотря на то, что оксиды металлов сами по себе могут выступать в качестве гетерогенных катализаторов, зачастую, для увеличения активности проводят дополнительную процедуру нанесения на поверхность минеральных носителей. Так, в работе [175] продемонстрирована эффективность образцов TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил) и $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; в результате испытаний, проводимых при схожих условиях, было установлено, что оксид титана на поверхности кремнезема обладает большей активностью из-за высокой дисперсии и доступности частиц TiO_2 . Известно об использовании различных оксидов переходных металлов в ОДС: Mo [176–181], W [176, 182–185], Ti [175, 186–188], V [189–191], Fe [176, 192–194]. Однако, важную роль в регулировании каталитической активности выполняет пористый носитель; например, оксиды ванадия, железа и молибдена проявляют различную эффективность при пероксидном окислении ДБТ в зависимости от типа подложки. Для ванадия – $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ [195]; для железа – $\text{FeO}_x/\text{CMK-3} > \text{FeO}_x/\text{SBA-15} > \text{FeO}_x/\text{CMK-1} > \text{FeO}_x$ [192]; в свою очередь, для молибдена – $\text{нано-Mo/SiO}_2 > \text{Mo/SBA-15} > \text{Mo/высокодисперсный кремнезем} > \text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [196]. Изменение активности в зависимости от типа носителя объясняют совокупностью факторов, в том числе кислотностью образцов, доступностью активных компонентов и текстурными характеристиками. Выбор мезопористого носителя с высокой удельной поверхностью способствует повышению эффективности катализатора окисления сероорганических соединений [3].

Пористые гибридные композиции (MOF – металлоорганические каркасные структуры) благодаря возможности регулирования текстурных характеристик, формы и функциональности привлекают внимание в ОДС [78]. В 2013 г впервые сообщается об использова-

нии MOF в качестве катализаторов окисления сероорганических субстратов [197]. В работе проведено сравнение титаносодержащих MOF композиций MIL-125 и аминифункционализированного аналога $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ с известными титаносиликатными катализаторами TS-1 и Meso-TS-1. Основываясь на полученных результатах сделан вывод, что разница в каталитической активности в отношении ДБТ (конверсия в присутствии MIL-125 – 36%, для Мезо-TS-1 – 97%) связана с различиями в размере пор и доступности активных участков титана. Причем, введение аминогруппы в MOF ограничивает доступ молекул субстрата к каталитически-активным центрам, что негативно сказывается на превращении ДБТ. Причину низкой активности MIL-125 объясняют не только текстурными характеристиками, но и выбором металлического центра MOF, по-видимому играющего важную роль в обессеривании [99]. Действительно, при использовании ванадиевого образца MIL-47 удалось достичь более высокой конверсии ДБТ, БТ и тиофена при разных температурах (60, 80 и 100°C). Для регулирования размеров пор образца MIL-125 предложен способ поровой кристаллизации в присутствии поверхностно-активного вещества (цетилтриметиламмония) - мезопористая структура способствует увеличению эффективности в окислении модельных субстратов [198]. В работе [199] получены образцы на основе кобальта – TMU-10 и TMU-12. Оба содержат гексануклеарные вторичные строительные единицы с разными способами связывания «Co» и «O». По сравнению с TMU-12, в структуре TMU-10 имеется только один доступный координационный участок вокруг Co. Благодаря высокой пористости, образец TMU-10 более эффективен чем TMU-12 почти в два раза. Кроме того, TMU-12 и TMU-10 проявляют высокую стабильность и обладают возможностью многократного использования без заметного изменения активности. В присутствии цирконий-содержащей каркасной структуры UiO-66 проведено детальное исследование процесса обессеривания в работе [200]. Установлено влияние различных параметров на эффективность – соотношение окислитель:сера, температура реакции, время реакции и загрузка катализатора. Благодаря чему были подобраны оптимальные условия для достижения 100% конверсии ДБТ. Активность UiO-66 в отношении сероорганических субстратов находится в следующем порядке: ДБТ > 4,6-ДМДБТ > БТ > Т. Такая зависимость объясняется различиями в электронной плотности на атоме серы, а также эффектом стерических затруднений в различных соединениях. MOF композиция NU-1000 имеет в своей структуре как микропоры, так и мезопоры, что благоприятно сказывается на доступности реагентов для каталитически активных центров. Кроме того, кластер Zr_6 содержит четыре нескоординированных центра циркония для проведения реакции окисления. В результате, по сравнению с микропористым UiO-66, NU-1000 продемонстрировал высокую каталитическую активность [201], причем структура образца не подвергается воздействию

реакционной среды даже после 4 циклов окисления ДБТ. В недавнем исследовании [202] проведено сравнение различных MOF на основе циркония - UiO-66, UiO-67, NU-1000 и MOF-808. MOF-808 оказался наиболее эффективен в окислении ДБТ, причем в оптимальных условиях (40°C, 12 мкмоль катализатора с пятью эквивалентами пероксида водорода) удалось за 5 мин добиться полной конверсии исследуемого субстрата. Методом спин-ловушки электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено, что механизм процесса (**Рис. 11**) включает образование ненасыщенных центров Zr, активацию и разложение H_2O_2 , а также образование супероксид-ионов и гидроксильных радикалов, которые обладают высокой окислительной активностью по отношению к ДБТ. Кроме того, MOF-808 стабилен и может быть повторно использован восемь раз без значительной потери активности.

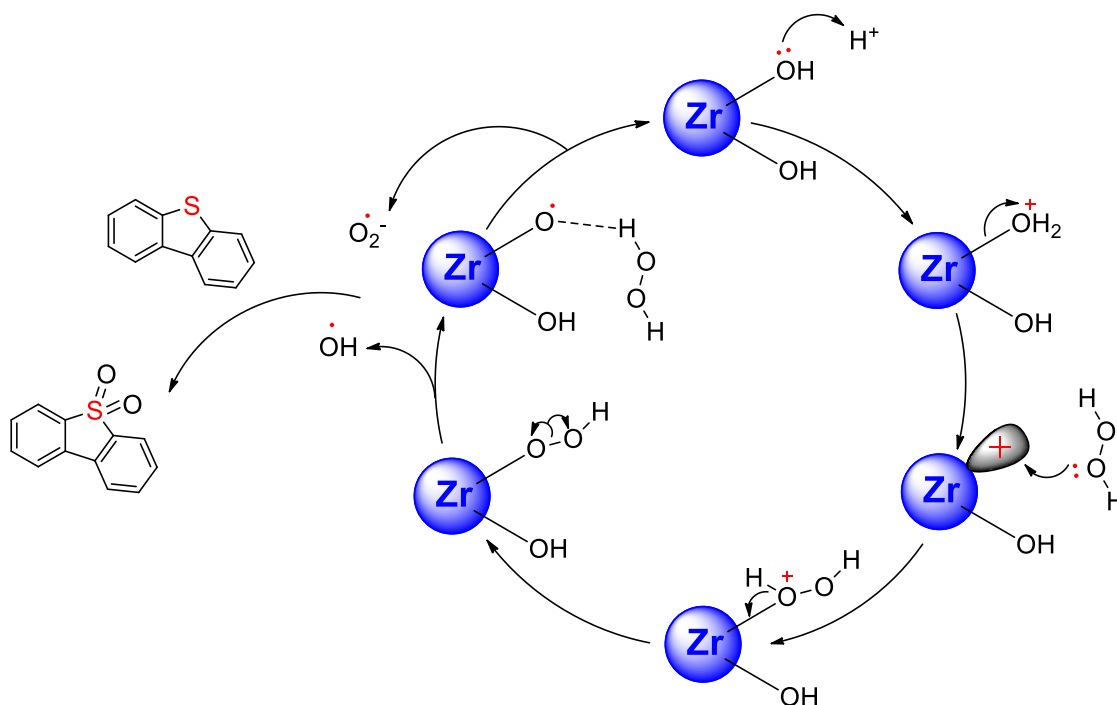


Рисунок 11. Радикальный механизм реакции пероксидного окисления ДБТ в присутствии MOF-808 [202]

Гетерополиокислоты (ГПОК) – комплексные соединения анионного типа, обладающие уникальной структурой – во внутренней координационной сфере содержатся лиганды-анионы органических изополиокислот, например, вольфрамовых, молибденовых, ванадиевых, ниобиевых и тд. Благодаря своей природе ГПОК могут быть успешно использованы при разработке синтеза новых каталитических композиций с заданными свойствами. Гетерополиокислоты типа Кеггина (наиболее известный и изученный тип ГПОК [170]) имеют гексагональную каркасную структуру – между анионами гетерополиокислоты в объемной фазе существует некоторый «промежуток», поэтому небольшие молекулы субстрата могут свободно проникать в объемную структуру ГПОК с образованием «псевдожидкост-

ной фазы», обладающей гомогенными свойствами [203]. Гетерополикислоты, обычно, проявляют высокую каталитическую активность и селективность, однако, низкая удельная поверхность [204] ограничивает возможность успешной регенерации и повторного использования ГПК, поэтому важно увеличивать доступность активных частиц путем диспергирования на подходящем носителе с высокой удельной поверхностью [205]. Известно о двух основных подходах направленного синтеза гетерогенных композиций с гетерополикислотами [206] – осаждение/гибридизация и иммобилизация на поверхности твердых носителей (инкапсуляция, ковалентная «пришивка» и диспергирование). Нерастворимые в воде соли ГПК с некоторыми неорганическими катионами демонстрируют резкое увеличение удельной поверхности в сравнении с их предшественниками [206]. Такие соединения получают осаждением из водных растворов, причем, при частичном замещении протонов их остаточное количество будет отвечать за каталитическую активность таких солей [207]. В случае полного замещения, «нейтральные» соли полианионов также могут приобретать протонные центры при взаимодействии с реакционной средой. Можно выделить два механизма образования протонов в «нейтральных» солях: кислотная диссоциация координированной воды и восстановление катионов металлов [208]. Кроме того, соли ГПК потенциально обладают кислотностью Льюиса за счет присутствия катионов металлов – акцепторов электронных пар. Новые гибридные композиции превратились сегодня в одну из наиболее потенциально значимых областей исследования катализа. Для формирования макропористых органических/неорганических гибридных соединений, которые включают ковалентно связанные кластеры и органофрагменты, широко используются ГПК различного состава. Органические компоненты могут резко влиять на микроструктуру неорганических оксидов, обеспечивая тем самым путь для создания новых материалов. Диспергирование – это иммобилизация активных компонентов на носителях, которые не содержат специальных участков закрепления для диспергированных частиц. В качестве носителя может быть использовано практически любое твердое тело с площадью поверхности не менее $10 \text{ м}^2/\text{г}$ [206], такие как диоксид кремния, активированный уголь, оксид алюминия, диоксид титана и тд. Инкапсуляция – способ внедрения активных частиц ГПК в полости твердых носителей с большим объемом пор и высокой площадью удельной поверхности, используется для улучшения свойств (активность, стабильность) уже сформированных каталитических образцов на основе оксидов металлов, цеолитов, мезопористых молекулярных сит и металлоорганических каркасных структур. При иммобилизации посредством ковалентной «пришивки» ГПК крепится к поверхности носителя через органический спейсер [206], в результате чего образуется устойчивая гетерогенная структура. На эффективность в обессеривании влияет не только способ получения катализаторов, но и

морфология носителей, текстурные характеристики, выбор подходящего катиона металла/металлов, а также стабильность активных частиц [170].

В работе [209] HMS-сита использовали для синтеза гетерогенных катализаторов путем гибридизации или диспергирования ФВК на пористом носителе. Результаты исследования образцов методом ИК-спектроскопии указывают на присутствие гетерополикислоты на поверхности, однако, на широкоугольных дифрактограммах (метод малоуглового рентгеновского рассеяния) не наблюдаются характерные пики кристаллической фазы ГПК, что может быть связано с высокой дисперсией. Установлено, что каталитическая активность напрямую зависит от метода синтеза образцов; в присутствии катализатора (содержание активной фазы 20%, гибридизация) при 60°C за 120 мин, и мольном соотношении O/S – 8, удалось достичь высокой конверсии ДБТ в петролейном эфире (99.2%). Продукт процесса (сульфон ДБТ) может быть успешно удален из реакционной смеси экстракцией ацетонитрилом. Лакунарная соль ФВК ($[PW_{11}O_{39}]^{7-}$) использовалась для получения активных гетерогенных композиций, путем ковалентной «пришивки» к аминифункционализированным носителям aptesSBA-15 и tbaSBA-15 [210]. Методами ИК-спектроскопии, ЯМР (^{13}C и ^{31}P) и малоугловым рентгеновским рассеянием (MPP) определен состав активной фазы на поверхности, причем отсутствие пиков в MPP, относящихся к лакунарному PW_{11} , объясняется его включением в пористые каналы носителя. Установлено, что в присутствии образца $PW_{11}@aptesSBA-15$ при 70°C за 60 мин, и мольном соотношении H_2O_2/S – 4, можно достичь максимальной степени обессеривания модельного топлива с исходным содержанием общей серы 2000 ppm (1-БТ, ДБТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ в октане); причем катализатор стабилен в 8 последовательных циклах процесса окисления – поверхность сохраняет свою морфологию, ИК-спектры до и после испытаний имеют схожую форму. При обессеривании реального топлива высокая эффективность была достигнута (83.4% при исходном содержании общей серы 1335 ppm) путем предварительной экстракции MeCN в течение 10 мин с последующим процессом окисления (2 ч, 70°C, H_2O_2/S – 8, добавка MeCN в объемном соотношении с дизелем 1:1). Для получения гетерогенных катализаторов на основе ФВК, в работе [211] предложены способы инкапсуляции и диспергирования активной фазы на поверхности мезопористого носителя SBA-15. На дифрактограммах MPP не наблюдаются пики, относящиеся к ГПК, что объясняется высокой поверхностной дисперсией для всех катализаторов. Однако, характеристические пики ФВК были идентифицированы методом рамановской спектроскопии, что указывает на присутствие кластеров гетерополикислоты на поверхности. Кроме того, все образцы были проанализированы с помощью времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (ToF-SIMS). Благодаря возможности исследовать верхние слои поверхности (1-3

нм), высокой чувствительности (диапазон ppm-ppb) и способности предоставлять как атомарные, так и молекулярные ионы, ToF-SIMS дает возможность получить детальную информацию о взаимодействии между поверхностью носителя и гетерополикислотой. Было установлено присутствие молекулярного фрагмента ($\text{Si}_2\text{WO}_8\text{H}^-$), что указывает на сильное взаимодействие, возникающее в процессе синтеза как методом инкапсуляции, так и диспергированием; кроме того, было зафиксировано образование частиц PO_z^- и W_xO_z^- , что говорит о частичной деструкции ГПК. В присутствии катализатора, полученного методом диспергирования (25 масс.% ГПК) удалось достичь лучших результатов в обессеривании ДБТ (98%, исходное содержание субстрата 1500 ppm, 1 ч, 75°C, O/S = 2.3). В работе [212] оксид графена (ГО) использовали для создания гетерогенных композиций (метод диспергирования), содержащих в своем составе ГПК структуры Доусона $\text{H}_8\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62}$. В ИК-спектрах полученных образцов присутствуют характеристические пики, относящиеся к исходной гетерополикислоте, при исследовании методом МРР установлено, что активная фаза на поверхности оксида присутствует в молекулярной форме (на дифрактограмме отсутствуют пики, характеризующие кристаллическую структуру ГПК). При оптимальных условиях (60°C, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 9$, 0.13 г катализатора, 700 об/мин) удалось достичь высокой эффективности (порядка 90%) в обессеривании пяти модельных смесей (ДБТ, Т, БТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ в изооктане) с содержанием каждого субстрата 2000 ppm. В работе [213], фосфорномолибденовую кислоту диспергировали на поверхности оксида графита из водно-метанольного раствора, обеспечивающего высокую стабильность ГПК в процессе синтеза гетерогенных катализаторов [214]. ИК-спектры исходной и нанесенной ГПК имеют схожие характеристические полосы, однако, при исследовании гетерогенного катализатора было отмечено смещение пиков, что можно отнести к электростатическим взаимодействиям между анионом гетерополикислоты и протонированными поверхностными функциональными кислородными группами [215]. Установлены оптимальные условия полного обессеривания ДБТ (500 ppm) в н-гексане (50°C, O/S = 6); на основании полученных результатов успешно проведен процесс окисления других сероорганических субстратов (БТ и 4,6-ДМДБТ) с возможностью испытания отработанного катализатора в 5 последующих циклах работы с сохранением активности системы. Для получения гибридных композиций, в работе [216] проводили электрохимическую обработку оксида графена в водно-спиртовом растворе фосфорновольфрамовой кислоты. В результате процесса электроны способствуют восстановлению ГПК с ее дальнейшим закреплением на углеродной поверхности за счет сильного электронного взаимодействия. Дифракционного пика, относящегося к ГПК, не наблюдалась при исследовании гетерогенных образцов, что указывает на высокую дисперсию и небольшой размер активных частиц. На ИК-спектрах катализа-

торов наблюдались характеристические пики ФВК со смещением в коротковолновую область, что указывает на взаимодействие между поверхностью носителя и гетерополикислотой, вызывающее ослабление различных связей [217]; кроме того, на рамановских спектрах полученных образцов не было обнаружено очевидных пиков гетерополикислоты. Методом РФЭС установлено образование восстановленной формы вольфрама в процессе электрохимического формирования гетерогенных образцов – W^{6+} частично переходит в W^{5+} . Полученный катализатор, не смотря на структурные изменения ГПК, обладает высокой эффективностью (конверсия 95%) и стабильностью в 5 последовательных циклах окисления ДБТ (60°C, O/S = 4, 0.2 г катализатора, исходное содержание субстрата 320 ppm). В работе [218] гетерогенные катализаторы были получены путем пропитки оксида графена водно-метанольной суспензией фосфорновольфрамовой кислоты. При сравнении ИК-спектров ФВК и катализатора, обнаружено смещение характеристических полос и уменьшение интенсивности после иммобилизации, что может указывать на сильные электростатические взаимодействия между положительно заряженными поверхностно-функциональными группами ГО (ниже изоэлектрической точки) и отрицательно заряженными анионами ГПК. Установлено, что полное удаление ДБТ (500 ppm) в присутствии наиболее активного катализатора (40% масс. активной фазы) может быть достигнуто за 30 мин, при 60°C, O/S = 6. Аналогично, в этих же условиях, можно добиться полного удаления 4,6-ДМБТ с последующим образованием соответствующих сульфонов и экстракцией полярными растворителями. Амино-модифицированный силикагель Hypersil APS-2 использовали для ковалентной «пришивки» гетерополикислот ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, H_4SiWO_{40}) в работе [219]. На ИК-спектрах полученных образцов присутствуют характеристические пики, относящиеся к аниону типа Кеггина, за исключением 1065 cm^{-1} (P–O) – перекрывается широкой полосой кремнеземной матрицы при 1000-1300 cm^{-1} . В ЯМР спектре ^{31}P обнаружены два четких пика, которые можно отнести к ГПК и ее гидрату, что указывает на присутствие и успешную иммобилизацию активной фазы. Полученные катализаторы использовались для окисления ДБТ (1 масс.%) в гептане – лучшим оказался образец на основе ФМК, что согласуется с высоким окислительным потенциалом и стабильностью к деструкции среди выбранных гетерополикислот (конверсия 100% за 3 ч, при 60°C, O/S = 3). В работе [220], мезо/макропористый оксид титана использовали для получения гетерогенных катализаторов путем диспергирования ФВК. Поверхность полученных образцов исследовали методами ИК-спектроскопии и МРР. Отсутствие дифракционных пиков, свойственных для гетерополикислоты, объясняется высокой дисперсией активной фазы на поверхности; наличие слабых характеристических полос в ИК-спектре, по мнению авторов, указывает на успешное включение ГПК в пористый каркас TiO_2 . В оп-

тимальных условиях (30°C , $\text{O/S} = 4$, 0.05 г катализатора с 20 масс.% кислоты на поверхности) удалось достичь высокой конверсии ДБТ в петролейном эфире – 100% при исходном содержании субстрата 500 ppm. Для обессеривания модельного (1000 ppm общего содержания серы в н-октане) и дизельного топлива (330 ppm) в работе [221] использовали гибридную композицию ГПК (PMoV) на пористой металлоорганической каркасной структуре (MOF), полученную гидротермальным методом. Результаты исследования катализаторов методом ИК-спектроскопии указывают на успешное формирование структуры PMoV на поверхности; на дифрактограмме MPP присутствуют пики, характеризующие кристаллическую структуру гетерополиоксидной кислоты, что соотносится с данными спектроскопии. В оптимальных условиях (70°C , $\text{O/S} = 12$, 50 мин, 60 мг катализатора атомарной структуры Mo_9V_3) конверсия субстратов (ДБТ, БТ, 4,6-ДМДБТ) составила 96, 73 и 75% соответственно. В свою очередь, удалось снизить общее содержание серы в реальном топливе на 90% (5 мл топлива, 0.1 г безводного AlCl_3 в качестве адсорбента и комплексообразователя CS , 30°C , 3 ч). Механизм окисления ДБТ, представлен на **Рис. 12**. Процесс окисления можно разделить на две непрерывные стадии. На первой происходит образование пероксокомплекса (LMoO_2) путем взаимодействия гетерополианионов с пероксидом водорода, на второй – нуклеофильная атака сероорганического субстрата на комплекс.

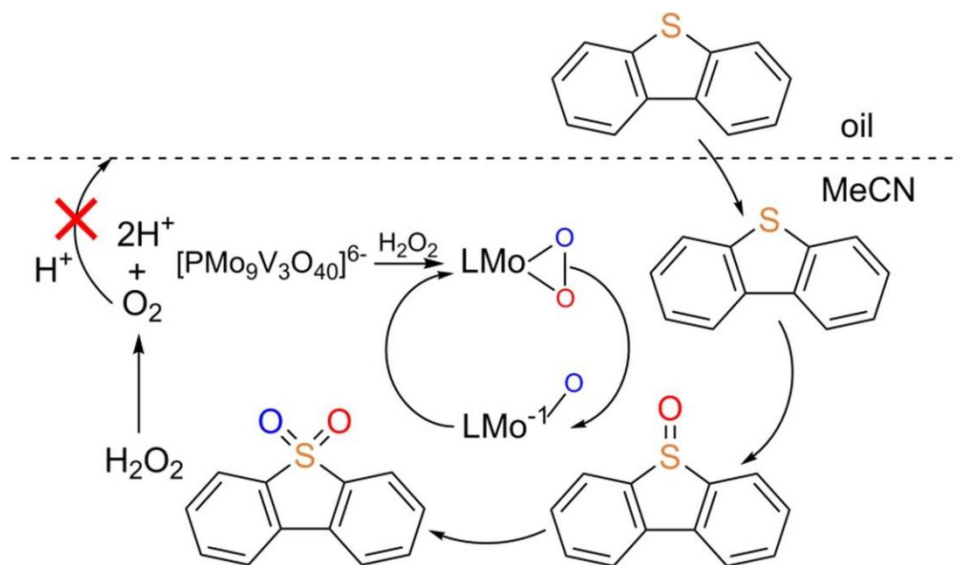


Рисунок 12. Механизм реакции пероксидного окисления ДБТ в присутствии ГПК [221]

На активность катализаторов в ОДС оказывают влияние различные факторы, в том числе окислитель, температура процесса, тип сероорганических соединений, ультразвуковое и фотохимическое воздействие.

Для каталитической ОДС предпочтительны окислители, использование которых не приводит к образованию побочных продуктов. Например, трет-бутилгидропероксид или гидропероксид кумола образуют нежелательные примеси, несмотря на облегченный мас-

соперенос во время двухфазного процесса [3]. С другой стороны, кислород и пероксид водорода привлекательны с точки зрения «зеленой химии», поскольку в качестве побочного продукта образуется только вода. Еще одним важным фактором является низкая стоимость таких окислителей, что обуславливает возможность их использования на промышленных установках [222]. В отличие от пероксида водорода, для осуществления эффективного процесса обессеривания в присутствии кислорода необходимо проводить реакцию при более высоких температурах из-за низкого окислительного потенциала; что делает пероксид водорода наиболее подходящим для ОДС [3, 170, 222].

Как правило, можно регулировать активность любого катализатора путем варьирования температуры реакции. В соответствии с общепринятым фактом, катализатор ОДС требует определенной температуры для того, чтобы обеспечить максимальное число активных столкновений. По-видимому, при окислении СС пероксидом водорода температура 60-80°C является оптимальной, т.к. дальнейшее увеличение способствует протеканию побочного процесса разложения окислителя, что в конечном счете приводит к неэффективному расходованию пероксида [2]. Однако, если в качестве окислителя выбран воздух или кислород, для активации O_2 требуется высокая тепловая энергия, т.е. температура $\geq 100^\circ C$ [3].

Сернистые соединения подразделяются на несколько значимых типов, как показано в **Табл. 1**. Зачастую, общий порядок активности в каталитическом обессеривании по отношению к разным соединениям находится в прямой зависимости с увеличением электронной плотности на атоме серы $T < 2,5\text{-ДМТ} < БТ < ДБТ < 4,6\text{-ДМДБТ} < МФС$ [181, 212, 223–225]. Но тот же самый порядок не всегда может быть реализован на разных типах катализаторов; в большинстве случаев, производительность в отношении ДБТ выше чем 4,6-ДМДБТ, т.к. заместители создают стерическое препятствие и ингибируют каталитически активные участки, ограничивая свободный доступ к атому серы [226–229].

Независимо от типа катализатора влияние ультразвука на активность в ОДС основано на акустических эффектах, связанных с действием флюидов, таких как кавитация и микропоток. Микропоток вызывает процесс эмульгирования, который, в свою очередь, стимулирует межфазный перенос между топливом и окислителем [3]. В результате кавитации происходит образование активных радикалов, однако; такой процесс иногда оказывает негативное влияние на активность в ОДС, из-за того, что радикалы, генерируемые кавитацией, могут быть акцепторами гидроксильных радикалов [230–232]. Как правило, мощность ультразвука прямо пропорциональна каталитической активности в ОДС; несмотря на эффективность, капитальная стоимость ультразвукового реактора и высокое

энергопотребление ограничивают применение данного подхода только в рамках лабораторных условий [232].

Эффективность фотокаталитического процесса в значительной степени зависит от природы катализатора – высокую эффективность обычно проявляют оксиды металлов благодаря своей уникальной электронной структуре, облегчающей генерацию фотоиндуцированных электронов и «дырок» [233–235]. Например, оксид титана широко известен как активный фотокатализатор благодаря своей распространенности, низкой стоимости и химической стабильности. Тем не менее, индивидуальный TiO_2 пригоден для улавливания только ультрафиолетового света, который составляет лишь небольшую часть солнечного спектра [236]. Для решения данной проблемы (активация катализатора под действием видимого света) оксид титана модифицируют, путем введения в структуру различных добавок благородных металлов; кроме того, использование таких композитов выгодно для предотвращения рекомбинации электронно-дырочной пары и увеличения адсорбции света [237]. В связи с чем, многие композиционные материалы используются в качестве фотохимических катализаторов ОДС, например, Ag/TiO_2 @пористое стекло [237], $\text{Pt-RuO}_2/\text{TiO}_2$ [238], Au/TiO_2 [239]. Несмотря на преимущества фотокаталитического обессеривания (экологичность, эффективность) остается ряд важных ограничений для данного подхода [240]: необходимость разработки новых катализаторов без применения дорогостоящих благородных металлов (Ag, Au, Pt, Ru); проблема отделения и повторного использования катализаторов; ширина запрещенной энергетической зоны и каталитическая активность должны быть сбалансированы.

Таким образом, при разработке катализаторов ОДС большое внимание необходимо уделять совершенствованию структуры традиционных и поиску новых композиционных материалов, обладающих высокой термической стабильностью и антикоррозионной устойчивостью. Кроме того, развитие методов обнаружения активных частиц *in situ* приведет к более детальному изучению механизмов процесса, что позволит оптимизировать перспективный процесс обессеривания углеводородного сырья.

1.3 Ионные жидкости в обессеривании

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой широкую категорию органических солей, полностью состоящих из ионов, которые имеют температуру плавления ниже 100°C (обычно они являются жидкими при комнатной температуре) и обладают уникальными свойствами, такими как низкая летучесть, негорючесть, высокая ионная проводимость и термическая стабильность [241]. Кроме того, их физико-химические свойства могут быть точно подобраны путем варьирования структуры противоионов, что позволяет разрабаты-

вать специальные ИЖ для целевого назначения. Тем не менее, присутствие свободных ионов может быть проблемой в некоторых случаях, например, для изучения нуклеофильных реакций или в электрохимической области, когда необходимо предотвратить миграцию ионов [242]. Для этого был разработан новый класс функциональных четвертичных аммониевых соединений, которые могут использоваться в качестве растворителей для электрохимических устройств, так называемые цвиттер-ионные соединения (ЦИ) [243]. В ИЖ катионы и анионы подвижны под действием электростатических и дисперсионных сил других ионов, в результате чего существует возможность ионного обмена (метатезиса) с образованием новой молекулярной структуры [243]. В свою очередь, ЦИ сохраняют структуру своей ионной пары несмотря на взаимодействие с другими ионами, так как катион и анион (ионная пара) связаны ковалентно (**Рис. 13**). К сожалению, информация об использовании цвиттер-ионных соединений в десульфуризации углеводородного сырья ограничена. Известно, что ЦИ широко применяются в качестве прекурсоров для получения бренстедовских кислотных ионных жидкостей [7, 244–249], кроме того, благодаря низкой летучести и высокому коэффициенту разделения нейтральные цвиттер-ионные соединения могут быть экстрагентами различных органических веществ, в том числе тиофена, пиридина, толуола [4]. Поэтому, ЦИ представляют интерес для направленного молекулярного дизайна ИЖ с бренстедовской кислотностью, а также, для модификации и промотирования катализаторов окисления сероорганических соединений.

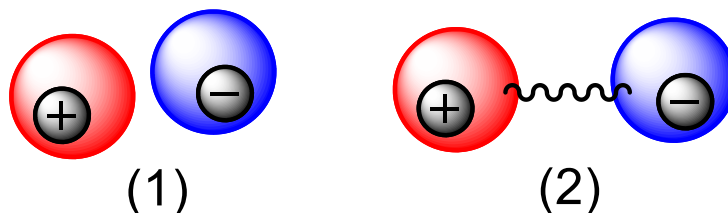


Рисунок 13. Ионная пара в ИЖ (1) и ЦИ (2)

Как уже говорилось ранее, успешная переработка топлив является сложной и важной задачей нефтехимической отрасли; учитывая истощение запасов сырой нефти с низким содержанием серы необходимо искать новые материалы и подходы, направленные на решение данной проблемы. Благодаря своим уникальным свойствам ионные жидкости имеют большой потенциал в обессеривании углеводородного сырья как экстрагенты или активные компоненты катализаторов окисления СС.

1.3.1 Экстрагенты

Извлечение сероорганических соединений из топлива предполагает использование специальных растворителей – традиционно использовались высокотоксичные и горючие

соединения, такие как ДМСО, ДМФА, ацетон, N-метилпирролидон, ацетонитрил и т.д., но в настоящее время современные подходы к избирательному удалению СС ориентированы на ИЖ [250]. Ионные жидкости являются хорошими экстрагентами, как правило они имеют более высокую плотность, чем органические жидкости, и, таким образом, существуют как отдельная несмешивающаяся фаза. Тем не менее, чувствительность ИЖ к влаге является важным фактором, так как небольшие полярные молекулы, такие как вода, конкурируют с органическими соединениями серы за поглощение, что приводит к снижению эффективности и избирательности в отношении СС [251]. Важной особенностью ИЖ является возможность варьирования состава с целью создания подходящей структуры для селективного извлечения определенной молекулы, в связи с чем, существует ряд предполагаемых механизмов, объясняющих процесс экстракционного извлечения СС [252]. СН- π взаимодействие является одним из основных механизмов извлечения СС, на что указывают результаты квантово-химического моделирования – положительно заряженные атомы имидазольного катиона ИЖ находятся в непосредственной близости к отрицательно заряженным атомам сернистых соединений за счет Кулоновского взаимодействия [253, 254]. С другой стороны, водородная связь между «кислым» водородом имидазольного катиона и СС достаточно слабая из-за плохого электростатического взаимодействия. Между тем, с помощью метода ЯМР установлено возможное специфическое π - π взаимодействие, обусловленное ароматическими «токовыми» эффектами, между катионом ИЖ и тиофеном [255]. Эффект кольцевого магнитного тока во многом зависит от размера самого катиона и длины замещенной на катионе боковой алкильной цепи. Также было высказано предположение, что π - π взаимодействие ненасыщенных связей СС с имидазольным кольцом приводит к образованию жидкого клатрата. Жидкий клатрат представляет собой полуупорядоченную жидкость, формирующуюся путем ассоциативного взаимодействия ИЖ с ароматическими сернистыми соединениями. Поскольку сероорганические ароматические соединения, например, ДБТ, БТ, Т имеют сопряженную структуру, то электронная пара на атоме серы или π -электроны в ароматическом кольце интегрируются в молекулярный каркас ИЖ [256]. Следует отметить, что анионные эффекты не оказывают доминирующее влияние при определении поглотительной способности и селективности в отношении соединений серы в системах имидазолий-углеводородная среда [255, 257, 258]. На эффективность ИЖ в экстракционной очистке углеводородного сырья от СС могут оказывать влияние различные условия процесса [250], в том числе соотношение ИЖ/топливо, исходное содержание общей серы и температура.

Соотношение ИЖ/топливо является одним из важнейших факторов, влияющих на эффективность в сероочистке. При десульфуризации предпочтительно использовать ми-

нимальное количество ИЖ в связи с ее высокой стоимостью, однако, из **Табл. 4** видно, что уменьшение соотношения ИЖ/топливо снижает эффективность экстракции. При переходе от модельного топлива к реальному сырью конверсия уменьшается, поэтому, помимо массового соотношения необходимо учитывать другие факторы, влияющие на протекание процесса.

Таблица 4. Эффективность экстракции СС, при различном массовом соотношении компонентов

<i>ИЖ</i>	<i>Растворитель</i>	<i>S</i>	<i>Время, мин</i>	<i>Эффективность экстракции при различном соотношении ИЖ/топливо, %</i>					<i>Ссылка</i>
				2:1	1:1	1:2	1:3	1:5	
[C2(Mim) ₂](HSO ₄) ₂	н-октан	Т, БТ	30	77	58	-	-	31	[259]
[BMI][N(CN) ₂]	н-гексан	ДБТ	20	78.9	69.5	50	44	30	[260]
[C ₂ CNIm(EtO) ₃ Me][[NTf ₂]	н-додекан	ДБТ	15	73	62	38	-	-	[259]
[C1pi][Lac]	н-гептан	ДБТ	30	58.2	43.3	32	24	-	[261]
[OMIM] ₂ [S ₂ O ₈]	Дизельное топливо	S ppm 12000	270	93.6	74.4	-	-	-	[262]
[BMIM][N(CN) ₂]	Бензин	S ppm 300	20	22	21.5	11	10.3	9.4	[263]

Исследования показывают, что температура практически не оказывает влияния на эффективность экстракции и соответствующие коэффициенты разделения, несмотря на то, что при нагревании должно происходить увеличение активности взаимодействия между молекулами «растворителя» и реагента. Для примера в **Табл. 5** приведены данные о конверсии СС в присутствии ИЖ при различной температуре.

Таблица 5. Влияние температуры на эффективность экстракции СС

<i>ИЖ</i>	<i>Растворитель</i>	<i>S</i>	<i>Время, мин</i>	<i>Эффективность экстракции при различной температуре (°C), %</i>					<i>Ссылка</i>
				20	25	35	45	55	
[BMI][N(CN) ₂]	н-гексан	ДБТ	20	46.7	46.2	45.3	43.2	40.6	[263]
[BMI][SCN]	додекан	ДБТ	20	-	-	64	62	60	[264]
[BPy][BF ₄]	н-гептан и ксилол	ДБТ	30	-	45.5	45.9	46.5	47	[265]
[C2(Mim) ₂](HSO ₄) ₂	н-октан	Т, БТ	30	-	-	56	58	57	[259]
[TDA][SA]	н-додекан	ДБТ	5	-	82	80	80	-	[266]

Продолжение Таблицы 5

<i>ИЖ</i>	<i>Растворитель</i>	<i>S</i>	<i>Время, мин</i>	<i>Эффективность экстракции при различной температуре (°C), %</i>					<i>Ссылка</i>
				20	25	35	45	55	
[BMIM][N(CN) ₂]	Дизельное топливо	S ppm 400	20	31.8	28.1	27.5	27	27	[263]
[EMI][Et ₂ PO ₄]	Дизельное топливо	S ppm 10000	30	-	13.5	-	-	18.6	[267]

Для оптимизации методики экстракционного обессеривания проводились исследования направленные на определение влияния исходного содержания сероорганических соединений. Как видно из **Табл. 6**, исходное содержание оказывает небольшое или вообще не имеет никакого влияния на процесс извлечения. Такие результаты говорят о преимуществе использования ИЖ при работе с промышленным нефтяным сырьем, обладающим широким диапазоном содержания S.

Таблица 6. Влияние исходного содержания СС на степень извлечения

<i>ИЖ</i>	<i>Растворитель</i>	<i>S</i>	<i>Время, мин</i>	<i>Температура, °C</i>	<i>ИЖ:топливо</i>	<i>S, ppm</i>	<i>Конверсия, %</i>	<i>Ссылка</i>
Polyether IL n = 60, benzyl, Cl ⁻	н-октан	БТ	5	30	3.5:1	200	86	[268]
						500	84	
						700	83.5	
						1000	83	
[TDA][SA]	н-додекан	ДБТ	5	25	1:1	100	83	[266]
						250	83	
						500	83	
						750	82	
						1500	80	
[BMTH][N(CN) ₂]	н-октан	ДБТ	20	25	1:1	203	64.3	[269]
						557	63.9	
						944	63.1	
						1440	62.8	
						2927	61.6	

Продолжение Таблицы 6

<i>ИЖ</i>	<i>Растворитель</i>	<i>S</i>	<i>Время, мин</i>	<i>Температура, °C</i>	<i>ИЖ:топливо</i>	<i>S, ppm</i>	<i>Конверсия, %</i>	<i>Ссылка</i>
[C ₄ mip]FeCl ₄	н-октан	ДБТ	10	45	1:1	200	46.2	[270]
						300	46	
						500	45.8	
						600	45.4	

При одноступенчатой экстракции трудно достичь установленного предела по содержанию СС в нефти (10 ppm), что обуславливает необходимость проведения многократного процесса [271]. Действительно, как видно из **Табл. 7**, многократная экстракция способствует увеличению глубины обессеривания, однако, экономическая составляющая, в данном случае, является лимитирующим фактором, в связи с высоким расходом экстрагента.

Таблица 7. Влияние многоступенчатой экстракции на эффективность в извлечении СС

<i>ИЖ</i>	<i>Растворитель</i>	<i>S</i>	<i>Время, мин</i>	<i>Эффективность многоступенчатой экстракции, %</i>				<i>Ссылка</i>
				1	2	3	4	
[DBU]Pr	н-октан	ДБТ	10	82	95	98	-	[272]
[NMP][DMP]	н-октан	T	30	71	89.6	96	98	[273]
[BMIM]SCN	Дизельное топливо	S (600 ppm)	30	51	57	62	68	[274]
[BMIM]SCN	Прямогонный бензин	S (90 ppm)	30	67	72	78	81.6	[274]
[HMMPY][NTf ₂]	Дизельное топливо	S (10000 ppm)	40	24	32	41	-	[267]

Поскольку спрос на получение топлива с низким содержанием серы продолжает расти, все большее внимание будет уделяться альтернативным способам переработки сырья. Ряд преимуществ ИЖ, по сравнению с традиционными органическими растворителями, вызывает интерес, в том числе с практической точки зрения, о чем свидетельствует большое количество работ, опубликованных в последнее десятилетие [259, 262, 263, 266, 272, 274]. Однако, одной из ключевых проблем использования многих ИЖ является их высокая стоимость [275]. Известно о способах регенерации и возможности повторного использования ионных жидкостей [276], однако, помимо процесса экстракции, для обессеривания углеводородного сырья широко используются окислительные процессы, в ко-

торых ИЖ принимают участие в качестве активных, стабильных и селективных катализаторов.

1.3.2 Катализаторы для окислительного обессеривания

В последнее время, благодаря развитию направления окислительного обессеривания появляются все новые активные каталитические системы. Во многом это обусловлено экономической составляющей процесса, в котором возможно простое разделение продуктов и повторное использование катализатора наряду с высокой реакционной способностью и селективностью. Уникальные характеристики и широкий спектр физико-химических свойств обуславливают постоянно растущий интерес к использованию ионных жидкостей в качестве гомо- и гетерогенных катализаторов пероксидного окисления сероорганических соединений.

В работе [277], ионную жидкость $[\text{Hnmp}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ использовали для окисления ДБТ (500 ppm в н-октане). Для предотвращения побочной реакции разложения окислителя, пероксид водорода добавляли порционно, каждые 30 мин протекания реакции – в результате чего, через 1.5 ч удалось достичь полной конверсии субстрата (10 мл модельной смеси, 1 мл ИЖ, 30°C , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 8$). Результаты экспериментов по радикальному ингибированию в присутствии бензохинона и изопропанола, а также ЭПР исследование указывают на радикальную природу процесса с образованием гидроксильных радикалов $\text{OH}^\cdot$ и супероксид-ионов $\text{O}_2^{\cdot-}$. На основании полученных данных авторы предложили механизм процесса сероочистки (**Рис. 14**) – на первом этапе ДБТ переходит в фазу ИЖ, затем происходит генерация активных радикалов, причем гидроксильный радикал является основным в данном процессе.

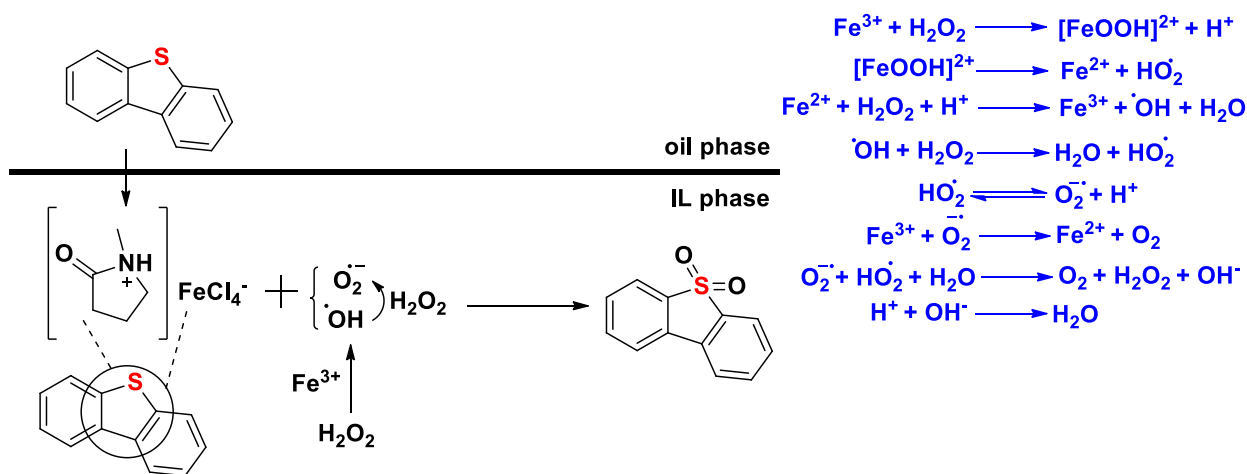


Рисунок 14. Механизм окислительной сероочистки в присутствии $[\text{Hnmp}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ [277]

Для определения стабильности проведено исследование структуры ИЖ (**Рис. 14**) методом ИК-спектроскопии до и после реакции – было установлено, что в присутствии радикала $\text{OH}^\cdot$, являющегося своего рода сильным окислителем, ионная жидкость сохраняет свою структуру. Регенерация ИЖ для ее повторного использования является важной частью окислительного обессеривания. В данном случае, после каждого процесса, ИЖ отделялась путем центрифугирования и подвергалась вакуумной сушке для избавления от примесей – к четвертому последовательному циклу конверсия ДБТ снизилась на 35 %.

Двойные брэнстедовские ИЖ на основе сульфатированного четвертичного аммония и щавелевой кислоты получены в работе [278] и успешно использованы для обессеривания модельных смесей, состоящих из ДБТ, 4-МДБТ или 4,6-ДМДБТ в н-додекане (исходное содержание общей серы 200 ppm). Образование водородной связи между кислотой и (3-сульфопропил)-триэтиламмоний хлоридом подтверждено методом ЯМР ^1H и ИК-спектроскопией. В оптимальных условиях (1.5 г кат-ра, 5 мл модельной смеси, 50°C , $\text{O/S} = 5$) за 3 ч в присутствии брэнстедовского катализатора удалось достичь высокой конверсии ДБТ (97.7%). Окисление 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ протекало сложнее в связи со стерическим эффектом, препятствующим глубокому превращению субстратов, конверсия за 3 ч составила 92.5 и 72.6% соответственно. На основании квантово-химических расчетов установлено, что сульфогруппа (SO_3H) при взаимодействии с пероксидом водорода может образовывать устойчивый комплекс ($\text{SO}_2\text{-OOH}$), обладающий активностью в окислении сероорганических соединений. Для сравнения, синтезирована композиция без сульфогруппы, ее активность в отношении ДБТ при аналогичных условиях оказалась ниже, конверсия составила 72.9% – такой результат подтверждает теоретические расчеты и обосновывает введение SO_3H в структуру ИЖ.

Карбоксилат-анионная ИЖ, полученная путем взаимодействия между N-метил-2-пирролидоном и муравьиной кислотой, используется в работе [279] для окисления СС (500 ppm БТ, ДБТ или 4,6-ДМДБТ в н-октане). На основании экспериментальных данных установлены оптимальные условия процесса – 1 мл кат-ра, 10 мл модельной смеси, 50°C , 3 ч, $\text{O/S} = 5$. Активность $[\text{Hnmp}]\text{HCOO}$ в отношении СС уменьшается в ряду ДБТ (100%) > 4,6-ДМДБТ (83%) > БТ (46%). Предполагается, что на реакционную способность этих соединений может оказывать влияние, главным образом, электронная плотность на атоме серы, однако, разница в электронной плотности между ДБТ (5.758) и 4,6-ДМДБТ (5.760) незначительна, поэтому, в данном случае ключевым фактором становится стерический эффект заместителей. Установлено, что окисление представляет собой многостадийный процесс – ИЖ экстрагирует СС из углеводородного сырья, а $[\text{Hnmp}]\text{HCOO}$ поляризуется, нарушая ароматичность серосодержащего субстрата. При этом, ИЖ взаимодействует с

пероксидом водорода с образованием промежуточного комплекса, который окисляет СС до соответствующего сульфоксида и сульфона (Рис. 15).

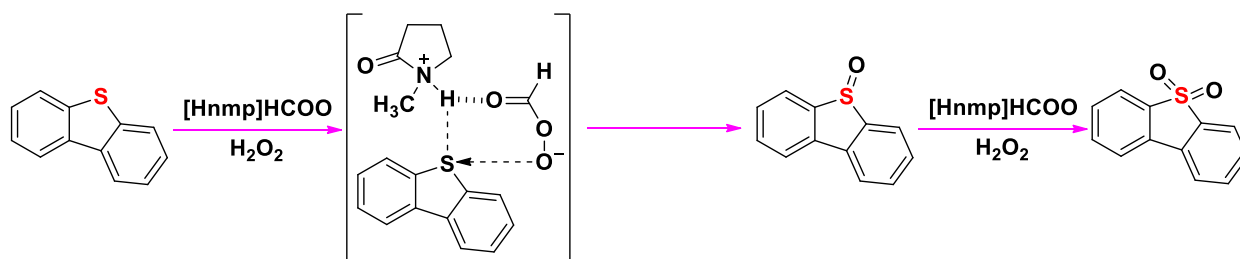


Рисунок 15. Механизм окисления ДБТ в присутствии [Hnmp]HCOO [279]

Следует отметить высокую стабильность ИЖ в 5 циклах окисления модельного субстрата, что достигается путем регенерации катализатора – декантирование водной фазы с ее последующим вымораживанием, затем удаление кристаллизованных продуктов окисления фильтрованием и вакуумная сушка ИЖ.

В работе [280] синтезированы брэнстедовские ИЖ на основе фосфорновольфрамовой кислоты и различных морфолиноподобных производных (Рис. 16) для окисления ДБТ в н-октане (800 ppm).

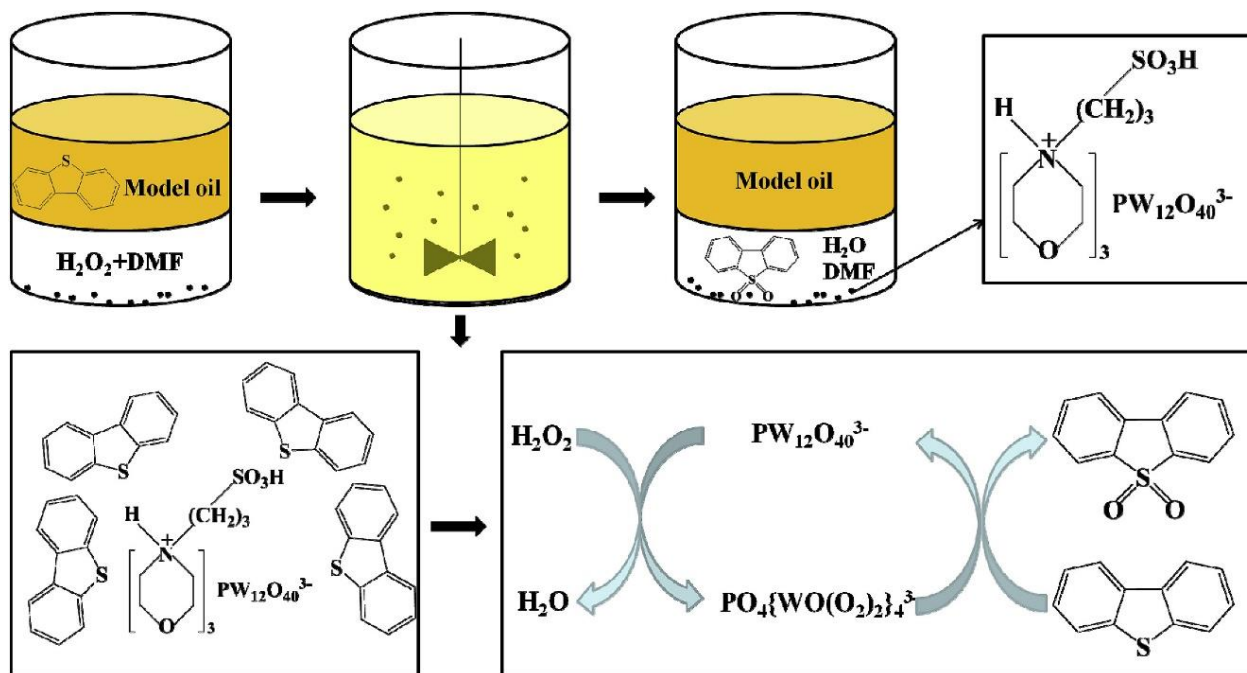


Рисунок 16. Механизм окисления ДБТ в присутствии $[C_3SO_3Hnmm]^+ [PW_{12}O_{40}]^{3-}$ [280]

Структура органического катиона и Кеггин-аниона подтверждена методами ИК-спектроскопии, ЯМР, ТГА, МРР. Влияние различных катионов на активность в катализе установлено путем исследования модельной реакции обессеривания в предварительно найденных оптимальных условиях (2 масс.% кат-ра, 50°C, 105 мин, O/S = 15, ДМФА в качестве экстрагента полярных продуктов). Как оказалось, по сравнению со своими анало-

гами без функциональной сульфогруппы, образцы с $-\text{SO}_3\text{H}$ обладают повышенной активностью, что также коррелирует с их высокой кислотностью бренстеда. Кроме того, были проведены холостые эксперименты без катализатора; при экстракции дибензотиофена конверсия составила 42%, а после добавления пероксида водорода – 49%. В присутствии наиболее активной ИЖ $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnhm}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ содержание ДБТ в углеводородном растворителе было снижено на 99.4%. Как известно, катализаторы на основе ГПК могут образовывать пероксокомплексы при взаимодействии с H_2O_2 , однако на каталитическую активность могут влиять различные факторы, в том числе кислотность бренстеда, что подтверждает важную роль $-\text{SO}_3\text{H}$ группы [280]. Атом серы (ДБТ) может образовывать водородные связи с сульфогруппой, что делает СС более восприимчивыми к окислению; также, функционализированный катион обладает склонностью к образованию пероксокислоты с SO_3H . В ходе процесса ДБТ должен быть окислен до сульфона с одновременной экстракцией в фазу ДМФА. В результате чего, высокая эффективность $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnhm}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ обусловлена двойственной природой активных частиц в сочетании с непрерывным извлечением продуктов окисления.

Получена серия бренстедовских ИЖ с протонированным амидным или лактамовым катионом [281] для окисления БТ или ДБТ в н-октане (общее содержание серы 1000 ppm). В первую очередь проведена оценка активности полученных катализаторов в модельных процессах – среди всех образцов, только в присутствии $[\text{HCPL}][\text{TFA}]$ конверсия ДБТ за 2 ч составила 100% (ИЖ/модельная смесь = 1/1 (массовое соотношение), 30°C , $\text{O/S} = 6$). Реакционная способность S-соединений соответствует порядку ДБТ > БТ, что согласуется с известной закономерностью, связанной с увеличением электронной плотности на атоме серы и соответствующей механизму электрофильного присоединения [174, 282, 283]. Также, установлено, что структура аниона ИЖ оказывает значительное влияние на конверсию сероорганических субстратов ($\text{TFA}^- > \text{NO}_3^- > \text{HSO}_4^-$), кроме того, в данном ряду происходит увеличение бренстедовской кислотности. Согласно известным данным о возможности образования органической пероксокислоты в присутствии трифторуксусной [284] и основываясь на квантово-химических расчетах, предложен механизм процесса окисления СС (**Рис. 17**). Для проверки применимости каталитической системы проведены эксперименты по окислительному обессериванию дизеля прямогонного и после гидроочистки (дизельное топливо/ИЖ = 1:1 (массовое соотношение), $\text{O/S} = 6$, 40°C , 1 ч). В результате двухступенчатого процесса содержание серы в гидроочищенном дизеле снизилось с 659.7 ppm до 77.2 ppm, и потом до 8.62 ppm; в прямогонном дизеле с 11034 ppm до 983.41 ppm, и потом до 89.36 ppm. Для регенерации катализатора неполярную фазу декан-

тировали, а остатки воды и пероксида водорода удаляли на ротационном испарителе, в результате чего ИЖ сохраняла свою активность на протяжении 4 циклов.

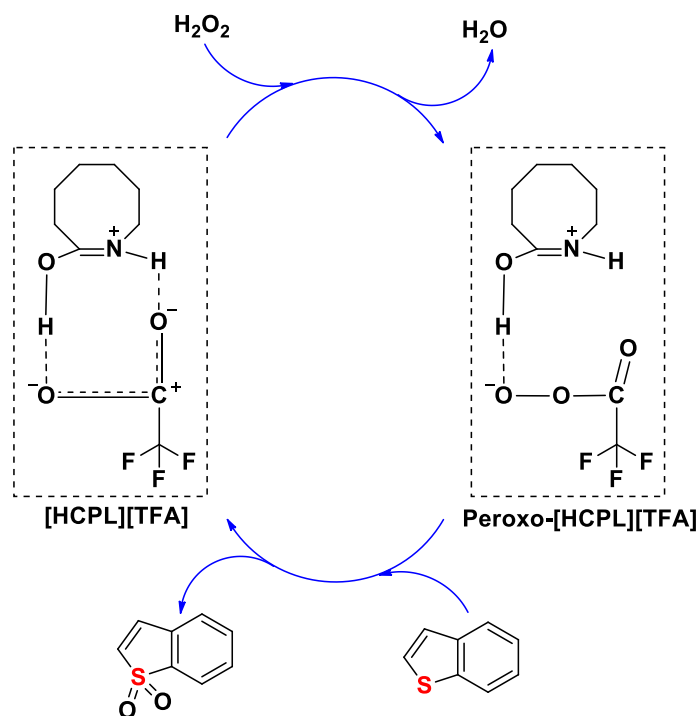


Рисунок 17. Механизм окисления БТ в присутствии [HCPL][TFA] [281]

Несмотря на достоинства гомогенных систем, в связи с высокой стоимостью ИЖ и проблемой их эффективной регенерации в последнее время широко используют гетерогенные композиции, получаемые путем формирования на поверхности минерального носителя каталитически активного слоя ИЖ [285]; в результате чего происходит увеличение площади контакта, при этом, макроскопически катализатор представляет собой твердое вещество, которое легко отделить от реакционной смеси. В современной литературе [286–289] рассматриваются две основные концептуальные модели гетерогенных катализаторов со слоем ИЖ на поверхности – SILP (*Supported Ionic Liquid Phase*) и SCILL (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*). Катализатор SILP представляет собой композицию, состоящую из слоя ИЖ, иммобилизованного на высокопористом материале. По сравнению с классической двухфазной системой, систему SILP характеризует ряд отличительных преимуществ, таких, как высокая площадь удельной поверхности, термическая стабильность, возможность использования катализаторов в реакторе с неподвижным слоем, тонкая пленка ионной жидкости (решение проблемы высокой вязкости ИЖ и массопереноса), возможность выбора фазы для направленного создания условий повышения селективности процесса. Отсутствие ограничений по массообмену приводит к чрезвычайно эффективному использованию объема катализатора, и, следовательно, к более высокой каталитической произ-

водительности по отношению к приложенному количеству активной фазы на поверхности. Кроме того, концепция SILP сочетает в себе преимущества, как классического гомогенного катализа (высокая активность и селективность), так и гетерогенного (простое разделение продуктов и катализатора, возможность эффективной регенерации с высоким коэффициентом рециклизации). Другая модель, которая рассматривается в литературе, получается путем нанесения слоя ИЖ на поверхность гетерогенного катализатора. Основная цель создания такой системы SCILL – не иммобилизация ионной жидкости, а модификация поверхности катализатора для увеличения селективности и активности по сравнению с аналогами без покрытия.

Для примера, на **Рис. 18** схематично представлена классическая система SCILL.

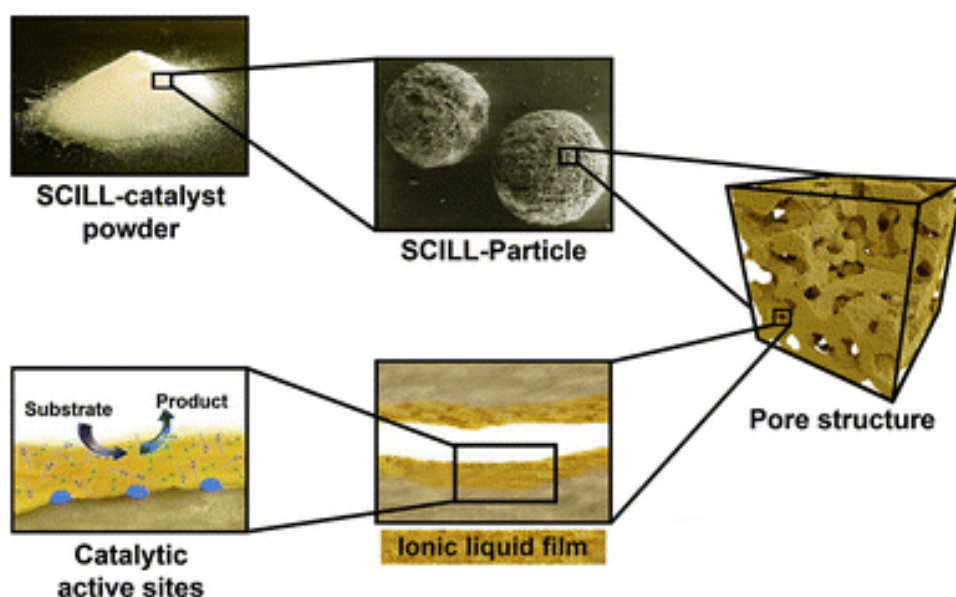


Рисунок 18. Схематичное представление гетерогенного катализатора типа SCILL [290]

С одной стороны, ионная жидкость после нанесения может напрямую взаимодействовать с каталитически активными центрами, что сравнимо с поведением лиганда – такие каталитические эффекты широко известны для наночастиц [291–293]. В результате чего, ИЖ изменяет адсорбционные и реакционные свойства катализатора [294, 295], что, вероятно, может быть связано с травлением специфических активных центров на поверхности, подавляя нежелательные побочные реакции [296]. С другой стороны, слой ионной жидкости может изменять эффективную концентрацию реагентов и промежуточных частиц на каталитически активных участках так, что растворимость жидкостей или газообразных реагентов в ИЖ соответствующим образом отличается от растворимости в жидкой органической фазе [287, 297].

С момента появления первых сообщений о гетерогенных каталитических системах типа SCILL и SILP промышленный интерес к данной области остается на высоком уровне,

благодаря возможности максимальной реализации уникальных свойств ИЖ в сочетании с эффективностью и низким расходом дорогостоящих материалов. Для получения таких систем рассматриваются три основных подхода к синтезу. Первый – ковалентное связывание катиона/аниона с поверхностью через формирование силоксановой связи в случае оксида кремния или алкильных/алкоксильных мостиков в случае углерода/органических полимеров [289]. В некоторых литературных источниках такие системы рассматриваются как частный случай каталитической модели типа SILP и имеют название SILC (*Supported ionic liquid catalyst*) – широко применяются в катализе благодаря высокой стабильности, однако, синтез таких композиций довольно сложный и нетехнологичный, кроме того, круг ИЖ, склонных к такому взаимодействию ограничен. Имобилизованные ИЖ получают путем кватернизации имидазола [298] или его натриевой соли [299] с хлоралкильным линкером, привитым к поверхности полимерного носителя (**Рис. 19**); затем проводят реакцию с алкилсульфоном, в результате чего формируется ионная или цвиттер-ионная структура, а последующая обработка серной кислотой приводит к образованию брэнстедовской ИЖ.

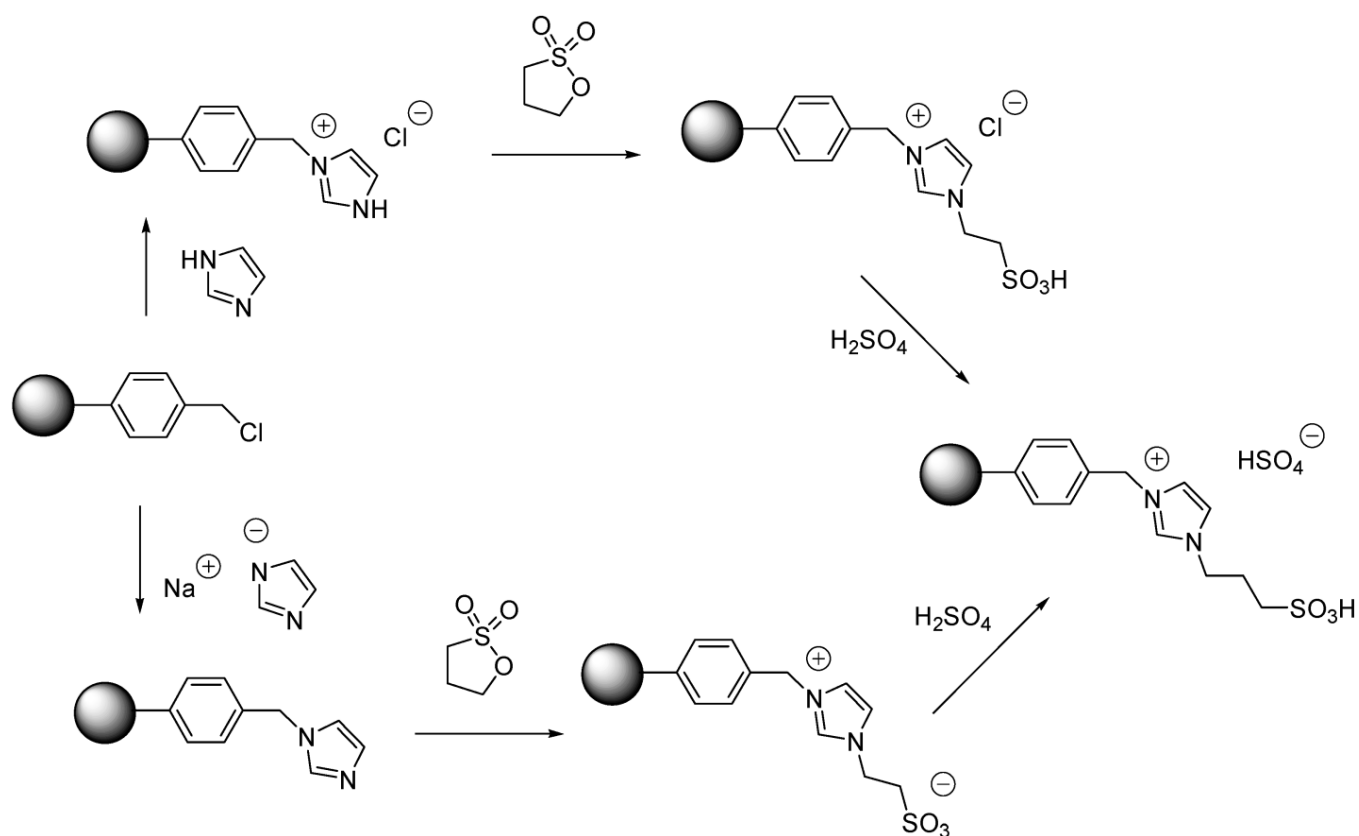


Рисунок 19. Схема получения композиции типа SILC через «якорную» группу [298, 299]

В случае «привитых» ИЖ с алкилсульфонокислотными цепями, гетерогенный катализатор обладающий двойной брэнстедовской кислотностью может быть получен путем

ковалентного связывания поверхности кремнезема и готовой ИЖ [300] за счет формирования прочных химических связей Si-O-Si (**Рис. 20**).

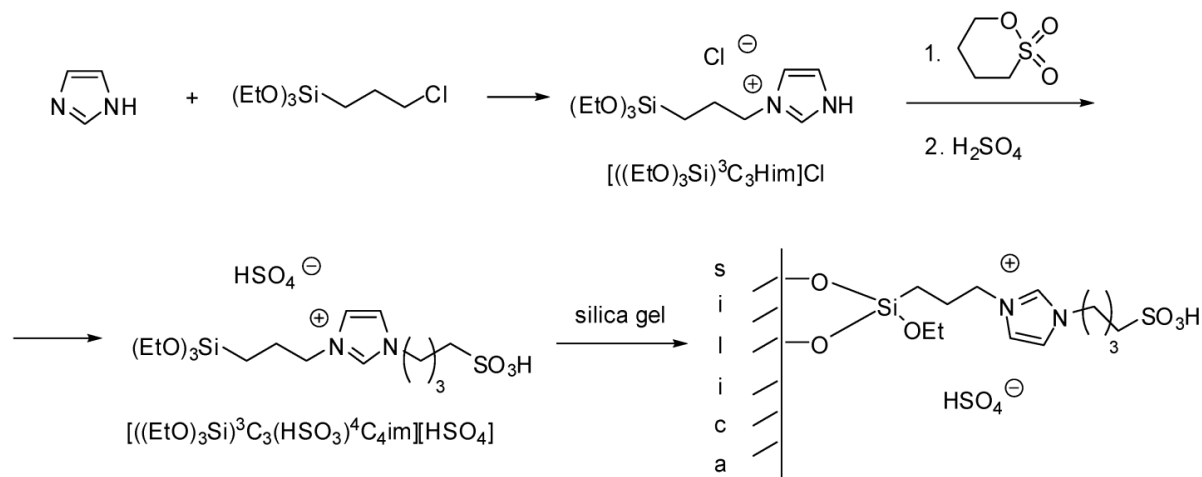


Рисунок 20. Схема получения композиции типа SILC путем прямой пришивки готовой бренстедовской ИЖ [300]

Чтобы избежать осаждения остаточного галогенида металла, в работе [301] предложен подход предварительного координационного комплексообразования хлорферратной ИЖ с последующей процедурой иммобилизации на поверхности кремнезема за счет формирования силоксановой связи (**Рис. 21**).

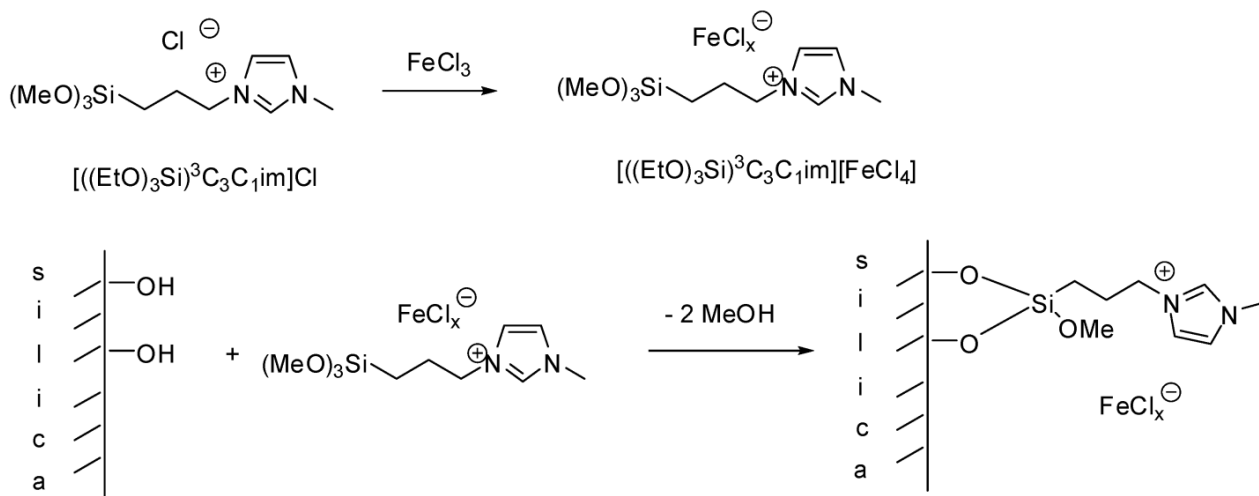


Рисунок 21. Схема получения композиции типа SILC путем прямой пришивки готовой льюисовской ИЖ [301]

Метод ковалентного связывания обладает преимуществом с точки зрения стабильности получаемых композиции к вымыванию активной фазы с поверхности носителя. Однако, в препаративном отношении такой прием является трудоемким; ограничивается узким кругом ионных жидкостей, которые способны вступать в данный тип взаимодействия. Ко второму способу иммобилизации ИЖ относится прием формирования адсорбционных слоев на поверхности минерального носителя. Достоинством данного подхода является возможность дизайна гибридных композиций SILP за счет широкого круга ИЖ и оксид-

ных, углеродных и полимерных носителей. Кроме того, таким образом можно получить многослойную поверхность, что в ряде случаев положительно влияет на катализ [289]. Общая схема получения адсорбционных слоев на поверхности [287] представлена на Рис. 22.

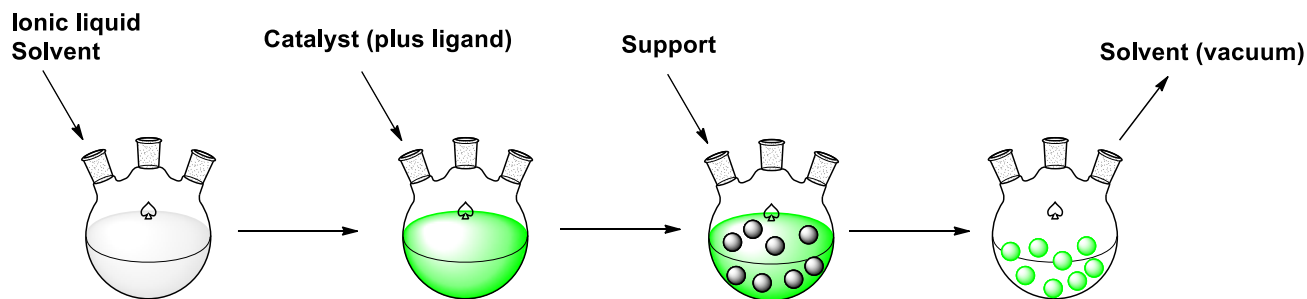


Рисунок 22. Схема получения композиции типа SILP путем пропитки носителя [287]

В данном случае, необходимое количество ИЖ и лиганда растворяют в органическом растворителе, затем в колбу помещают носитель и выдерживают при интенсивном перемешивании в течение определенного времени – по истечении, растворитель отгоняют под вакуумом и получают гетерогенный катализатор типа SILP с адсорбированным слоем активной фазы.

Третий подход к синтезу аналогичен предыдущему и подобен технологии SILP, только теперь твердая подложка является катализатором, а не инертным носителем. В результате чего происходит модификация катализатора (не иммобилизация) путем формирования слоя ИЖ на поверхности, а получаемая таким образом композиция SCILL широко применяется в различных областях катализа [285, 302–305].

Описанные выше подходы к получению гетерогенных композиций успешно используются для создания гибридных катализаторов окисления сероорганических компонентов нефтяного сырья. Такие композиции обладают способностью удалять до 99% токсичных соединений в мягких условиях, что обусловлено их двойной функцией – ускорение окислительного процесса и адсорбция продуктов превращения СС (сульфоксиды и сульфоны).

В работе [306], силикагель пропитанный ионной жидкостью [O_{mim}][HSO₄] использовали в качестве гетерогенного катализатора («SIL») для окисления модельных субстратов (ДБТ, БТ, 4,6-ДМДБТ или тиофен в н-декане). Результаты физико-химических и текстурных исследований (ИК-спектроскопия, ТГА, СЭМ, адсорбционная порометрия) катализатора подтверждают успешное внедрение активной фазы в матрицу силикагеля. Установлено влияние соотношения H₂O₂/S, m_{кат-р}/m_{топливо}, а также исходное содержание СС и

количество активной фазы на поверхности необходимое для эффективного окисления ДБТ. При оптимальных условиях (30 мин, 50°C, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (моль/моль) = 5, SIL/модельное топливо (масс./масс.) = 1:3, 250 ppm субстрата; 17 масс.% ИЖ на кремнеземе) активность в отношении СС снижается в ряду ДБТ (97%) – БТ (83%) – Т (80%) – 4,6-ДМДБТ (73%). Эффективность сероочистки увеличивается с ростом электронной плотности на атоме серы для ДБТ, Т и БТ, однако, 4,6-ДМДБТ не следует данному принципу из-за стерического эффекта метильных групп. Отработанный катализатор промывали диэтиловым эфиром и сушили под вакуумом, конверсия ДБТ к 5 циклу использования снизилась с 97 до 88%. Механизм сероочистки в присутствии «SIL» представлен на **Рис. 23**.

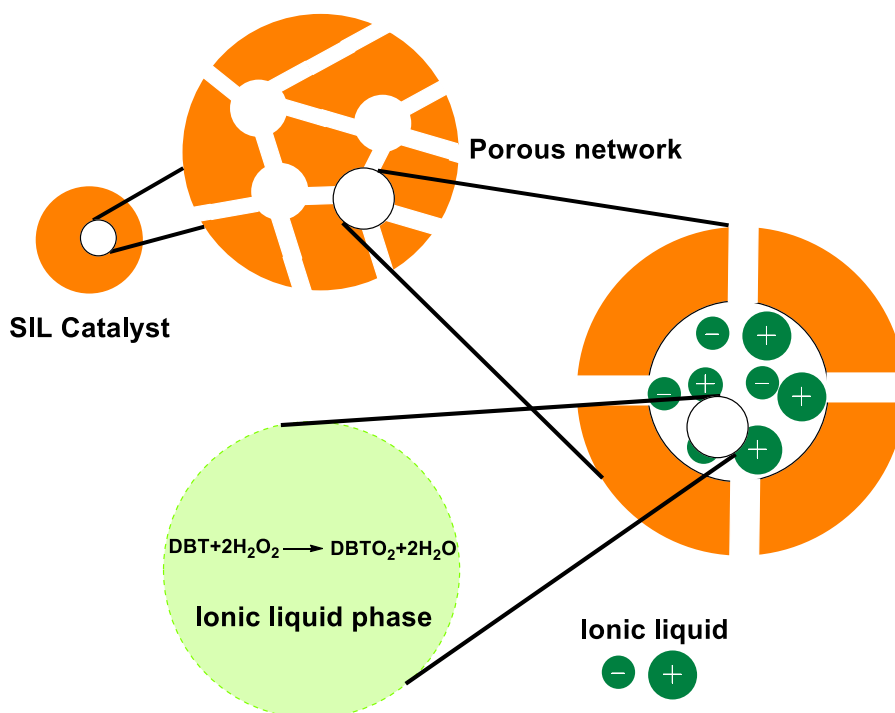


Рисунок 23. Механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора «SIL» [306]

Авторы работы предполагают, что СС адсорбируются на поверхности катализатора и проникают в его поры. Затем, за счет π - π взаимодействия между имидазольным кольцом и ДБТ субстрат извлекается в фазу [Omim][HSO₄], где происходит окисление до соответствующих сульфоксидных и сульфоновых соединений гидроксильными радикалами, образующимися путем взаимодействия между бренстедовской ионной жидкостью и пероксидом водорода. Кроме окисления модельных субстратов проведено окислительное обессеривание дизельного топлива после гидроочистки (746 ppm), в результате удалось снизить общее содержание серы на 75.7% (50 мин, 50°C, SIL/дизель (масс./масс.) = 1:3, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (моль/моль) = 5, диэтиловый эфир в качестве экстрагента). Такой низкий показатель для дизеля может быть обусловлен наличием в реальном сырье широкого спектра СС, таких как тиолы, которые едва ли могут быть удалены из топлива таким образом [306].

Для окисления модельных СС и окислительного обессеривания гидроочищенного дизельного топлива в работе [307] получена серия катализаторов (PMo/ILSiO_2) с ковалентно закрепленной на поверхности кремнезема ионной жидкостью с гетерополианионом ФМК и разным содержанием активной фазы на поверхности. Формирование силоксановой связи подтверждено методом ^{29}Si ЯМР; на дифрактограмме катализатора с 30 масс.% содержанием активной фазы на поверхности присутствуют пики, характеризующие кристаллическую структуру ФМК; на ИК-спектре отсутствует характеристический пик (1065 см^{-1}), относящийся к структуре Кеггина, такой результат авторы объясняют перекрыванием полос связи P-O и SiO_2 ; на УФ-спектре наблюдается переход при 212 нм, что может быть обусловлено электронными переходами от атома O^{2-} к атому P , а пик при 355 нм вероятно, связан с переходом от O^{2-} к Mo^{6+} . В оптимальных условиях (60 мин, 40°C , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (моль/моль) = 3, 20 мл модельной смеси, 0.01 г кат-ра, 2000 ppm сероорганического субстрата) катализаторы с разным содержанием активной фазы протестированы в окислении ДБТ в толуоле, и, как оказалось, катализатор с 30 масс.% содержанием обладает максимальной активностью – полученная зависимость объясняется недостаточным содержанием или избыточной нагрузкой активной фазы, приводящей к агрегации ФМК и снижению удельной поверхности. Авторы утверждают, что при взаимодействии с пероксидом водорода гетерополианион ФМК превращается в полиоксопероксокомплекс (как видно из **Рис. 24**), который является активной частицей в процессе превращения исходных СС субстратов в продукты окисления (сульфоны). Высокая активность амфифильного катализатора обусловлена структурой Кеггина и имидазольным кольцом, обладающим способностью адсорбировать ДБТ и H_2O_2 из углеводородной и водной фазы для улучшения массопереноса на границе раздела.

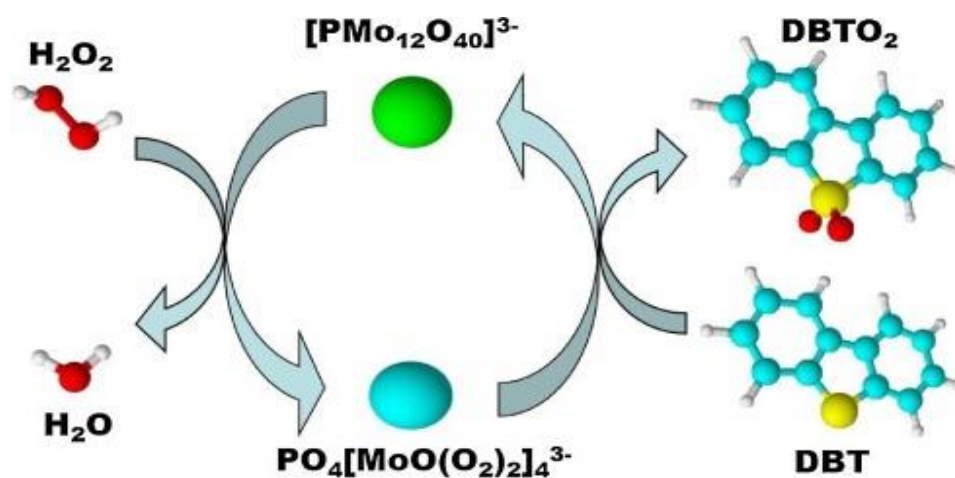


Рисунок 24. Механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора PMo/ILSiO_2 [307]

Для исследования влияния различных СС (БТ, ДБТ, 4,6-ДМДБТ) на окислительное обессеривание [307] были проведены эксперименты при оптимальных условиях и в присутствии катализатора PMo/ILSiO_2 (30 масс.%). При анализе полученных результатов подтверждена известная зависимость, связанная с влиянием электронной плотности на атоме серы, но с учетом влияния стерического фактора метильных групп, конверсия уменьшалась в ряду ДБТ (100%) > 4,6-ДМДБТ (73%) > БТ (26%). Кроме того, катализатор PMo/ILSiO_2 (30 масс.%) использовали для окислительного обессеривания гидроочищенного дизеля с исходной концентрацией общей серы 445 ppm, процесс проводили при 70°C, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (моль/моль) = 4, 10 мл топлива, 0.01 г кат-ра, а продукты окисления извлекались ДМФА с объемным соотношением ДМФА/дизель = 1. После комбинированной окислительно-экстракционной сероочистки удалось снизить содержание токсичных СС до 5.3 ppm, что соответствует современным экологическим стандартам.

В работе [308], синтезирована серия металлсодержащих ионных жидкостей путем кватернизации этилимидазола с иммобилизованным на поверхности силохрома хлоралкильным линкером. Полученные гетерогенные катализаторы были успешно протестированы в окислении наиболее трудноокисляемого СС (тиофен в изеооктане); процесс проводили при оптимальных условиях, обеспечивающих максимальную конверсию субстрата – 10 мл модельной смеси, 70°C, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (моль/моль) = 4, 0.04 г кат-ра, 5 ч, 10000 ppm тиофена. Методом атомно абсорбционной спектроскопии установлено содержание металлов на поверхности катализаторов $\text{CuCl-EtPrImCl-SiO}_2$ (2.4 масс.%) и $\text{FeCl}_3\text{-EtPrImCl-SiO}_2$ (1.1 масс.%). Согласно данным СЭМ и РФЭС, в отличие от железа, медь распределена на поверхности неоднородно, что может влиять на каталитические свойства образцов. В ПЭЛ-ДИ-спектре обоих катализаторов присутствуют сигналы моно-, би- и триядерных фрагментов (CuCl_2 (135), CuCl_3 (170), Cu_2Cl_3 (233), Cu_2Cl_4 (268), Cu_2Cl_5 (304), Cu_3Cl_4 (333), Cu_3Cl_5 (368), Cu_3Cl_6 (403), FeCl_3 (162), FeCl_4 (198), Fe_2Cl_5 (289), Fe_2Cl_6 (323), Fe_3Cl_7 (414)), что говорит о преобладании на поверхности полинуклеарных хлоркупратных и хлорферратных ионов. В каталитическом процессе может принимать участие ряд промежуточных веществ, обладающих различной природой. Поэтому были проведены исследования по окислению субстрата в присутствии радикальных ингибиторов (бензохинон и изопропанол). На основании полученных экспериментальных данных, согласующихся с квантово-химическим расчетом, предложен механизм процесса в присутствии наиболее активного катализатора $\text{CuCl-EtPrImCl-SiO}_2$ (Рис. 25). На первой стадии хлоридный комплекс Cu (I) вступает во взаимодействие с пероксидом водорода с образованием гидроксильного радикала, связанного с гидроксохлоридными комплексами Cu (II). Такие интермедиаты могут участвовать в окислении тиофена, к тому же, гидроксильные радикалы могут атаковать

атомы меди. В ходе процесса возможно образование гидроксохлоридного комплекса Cu (III), который участвует в окислении тиафена, восстанавливаясь до Cu (II). В дальнейшем, он может также быть восстановлен перекисью водорода до комплексов Cu (I), образуя гидропероксидный радикал, который является протонированной формой супероксид-иона. Таким образом, реакция пероксида водорода с полинуклеарными комплексами Cu (I), по мнению авторов, приводит к образованию смешанновалентных комплексов меди в качестве интермедиатов (**Рис. 25**). Следует отметить высокую стабильность всех полученных образцов, что достигается за счет иммобилизации активной фазы на поверхности путем формирования силоксановой связи; кроме того, эффективный способ регенерации, предложенный авторами работы, заключающийся в промывании отработанного катализатора с последующей сушкой, предотвращает преждевременную дезактивацию и сохраняет активность катализаторов на протяжении 5 последовательных циклов окисления тиафена (конверсия снижается с 80 до 76% к 5 циклу).

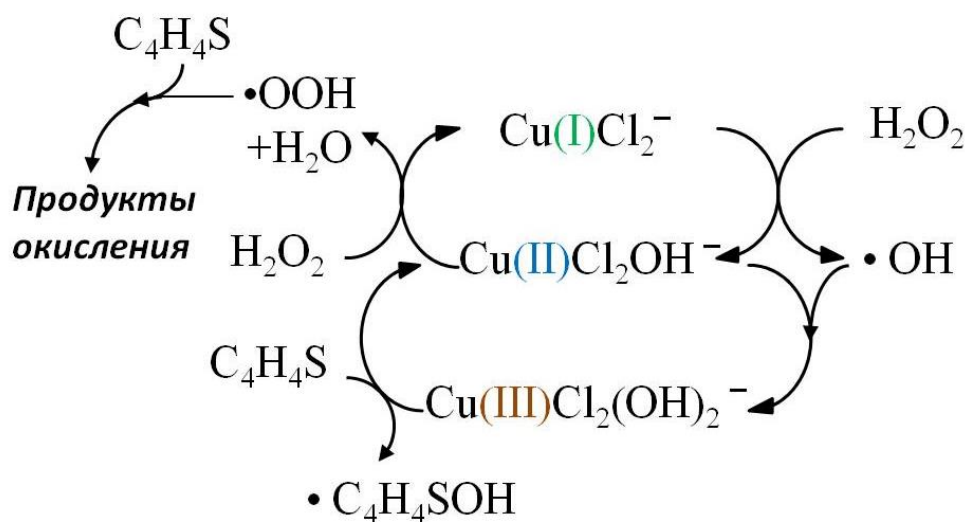


Рисунок 25. Механизм окисления тиафена в присутствии гетерогенного катализатора $CuCl-EtPrImCl-SiO_2$ [308]

Серия гетерогенных катализаторов $[C_{16}mim]_4SiW_{12}O_{40}-SiO_2$ получена пропиткой кремнезема ионной жидкостью с разным содержанием активной фазы на поверхности [309]. Синтезированные гибридные композиции успешно использованы в окислении ДБТ, 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ или БТ в н-октане (начальная концентрация субстрата 500, 500, 250 и 250 ppm соответственно). В первую очередь, наличие ИЖ на поверхности подтверждено методом ИК-спектроскопии – в полученном спектре присутствуют характеристические ионы, относящиеся к структуре имидазольного катиона (3145 , 3112 и 1567 см^{-1}) и Кеггин-аниона (790 , 918 , 970 , и 1014 см^{-1}). Кроме того, структура Кеггина подтверждается наличием полос УФ-поглощения в области $200-300\text{ нм}$; одна-

ко, на дифрактограмме МРР отсутствуют пики, характеризующие кристаллическую структуру гетерополикислоты, что указывает на высокую дисперсию ИЖ на поверхности. На основании серии экспериментов по окислению ДБТ установлены оптимальные условия проведения процесса (90 мин, 60°C, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (моль/моль) = 4, 5 мл модельной смеси, 0.05 г кат-ра), а также эффективное содержание W на поверхности – 0.2 (моль). Для повторного использования катализатора окисленную модельную смесь декантируют, а отработанный катализатор $[\text{C}_{16}\text{mim}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SiO}_2$ сушат на воздухе в течение 12 ч до запуска следующего цикла; было обнаружено незначительное уменьшение активности к 7 циклу (конверсия ДБТ снизилась до 96.2%), что может быть связано с блокированием адсорбционных центров продуктами окисления. Однако, несмотря на это, авторы отмечают высокую стабильность и возможность эффективного использования без необходимости разработки определенного подхода к регенерации. Характер окисляемых субстратов является важным фактором, влияющим на эффективное удаление СС. Активность катализатора $[\text{C}_{16}\text{mim}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SiO}_2$ в отношении производных тиафена уменьшалась в ряду ДБТ (100%) > 4-МДБТ (89%) > 4,6-ДМДБТ (65.9%) > БТ (58.6%). Такой результат может быть вызван как различиями в электронной плотности на атоме серы, так и стерическим эффектом заместителей (электронные плотности на атоме серы для ДБТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ составляют 5.758, 5.759 и 5.760 соответственно – различие несущественно, чтобы быть определяющим фактором, влияющим на эффективность процесса окисления). Авторами работы предложен механизм (Рис. 26) окисления ДБТ с образованием основных продуктов процесса – сульфоксидов и сульфонов.

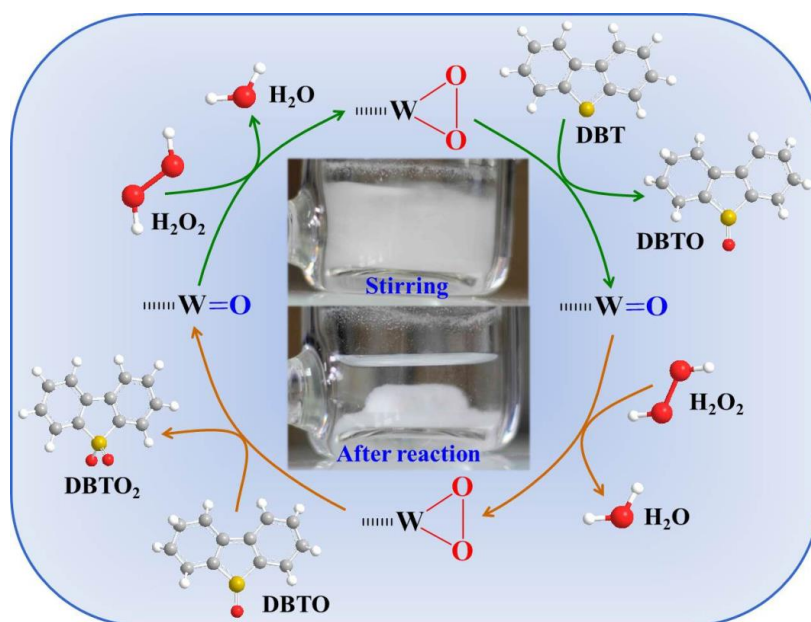


Рисунок 26. Механизм окисления ДБТ в присутствии гетерогенного катализатора $[\text{C}_{16}\text{mim}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SiO}_2$ [309]

На первом этапе пероксид водорода (**Рис. 26**) реагирует с гетерополианионом, в результате чего формируется активный пероксокомплекс $-\text{WO}_2$, который окисляет субстрат с образованием промежуточного продукта – сульфоксида. В то же время происходит регенерация $-\text{WO}_2$ до $-\text{WO}$ и повторение цикла (второй этап) с образованием пероксокомплекса, который окисляет сульфоксид до сульфона.

Гибридные имидазолиевые катализаторы на основе ФМК и ФВК, привитые к мезопористому силикагелю, получены в работе [310] для окисления модельных субстратов и окислительного обессеривания дизельного топлива. Результаты картирования гетерогенных образцов методом СЭМ-ЭДА показывают равномерное распределение металлических частиц на поверхности. При нанесении активной фазы происходит заметное уменьшение удельной поверхности и диаметра пор, что особенно ярко проявляется в случае W-содержащего катализатора, что вероятно связано с большим размером молекул этой ГПК. Масс-спектры ПАЛДИ демонстрируют частичное разложение гетерополианионов с образованием полимолибдатов MoO_3 , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , Mo_5O_{15} и поливольфраматов WO_3 , W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12} ; для катализатора на основе ФМК (РМо-Perlkat) такое разложение менее выражено, чем для катализатора РW-Perlkat. Гетерополианионы в молибденовом катализаторе представлены широким спектром кластеров, таких как $\text{PMo}_2\text{O}_{12}$, $\text{PMo}_3\text{O}_{12}$, $\text{PMo}_4\text{O}_{15}$, $\text{PMo}_{14}\text{O}_{42}$, $\text{PMo}_{15}\text{O}_{43}$, $\text{PMo}_{15}\text{O}_{17}$, тогда как в случае W-содержащего, в спектре присутствует только один пик, который можно отнести к ГПА – PW_5O_{13} . Такие результаты по стабильности отличаются от данных о термической и гидролитической устойчивости ГПК, что объясняется различным содержанием активной фазы на поверхности и кислотностью образцов. Более того, для сравнения был синтезирован катализатор без ИЖ со схожим содержанием ГПК – на спектре-ПАЛДИ отсутствуют пики, относящиеся к гетерополианионам. Таким образом, важную роль в стабилизации ГПК играет концентрация органических катионов на поверхности. Полученные гетерогенные образцы были протестированы в окислении модельных субстратов – тиюфена и тиюанизола в оптимальных условиях (10 мл модельной смеси, 60°C , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (моль/моль) = 20, 0.08 г кат-ра, 5 ч, 10000 ppm тиюфена или тиюанизола). Наиболее активным оказался катализатор РW-Perlkat (конверсия тиюфена 70% и тиюанизола 100%), низкая эффективность молибденосодержащего катализатора может быть объяснена избыточным количеством свободной ГПК на поверхности, что связано с препаративными особенностями в ходе синтеза гетерогенных образцов. Авторы предложили механизм образования интермедиатов (**Рис. 27**) – активных пероксокомплексов, принимающих непосредственное участие в катализе, с последующим образованием продуктов окисления – сульфонов тиюанизола или серной кислоты, в случае тиюфена. Следует отметить, что проведение процесса окислительного обессери-

вания в присутствии PW-Perlkat (20 мл дизеля, 60°C, 0.8 мл H₂O₂, 0.08 г кат-ра, 6 ч, 1080 ppm общей серы) позволяет снизить содержание токсичных сероорганических соединений до уровня, соответствующего международным экологическим стандартам (менее 10 ppm).

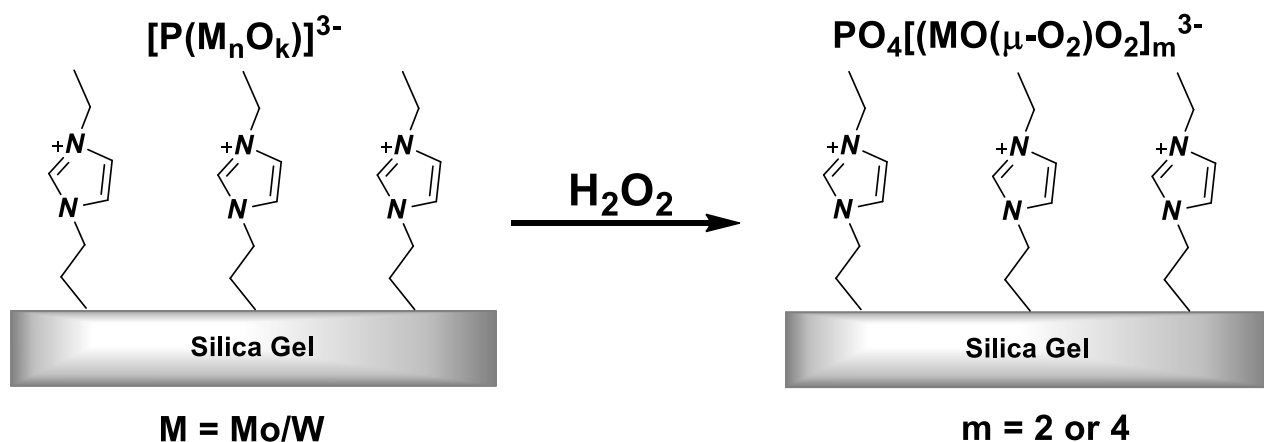


Рисунок 27. Механизм формирования интермедиатов [310]

Природные и синтезированные твердые материалы, которые обычно используют в качестве гетерогенных катализаторов, как правило, характеризуются неоднородной структурой поверхности; часто, только определенные участки частиц металлов являются выгодными с точки зрения требуемой каталитической функциональности (например, ступенчатые участки, дефекты или углы). Следовательно, исследование гетерогенных композиций с улучшенной специфичностью и однородностью имеет большое значение для разработки активных и стабильных катализаторов важных нефтехимических процессов. Одним из способов достижения однородной поверхности является покрытие твердого тела тонким слоем ионной жидкости. При таком подходе, как правило, синтез и очистка ИЖ намного проще, чем получение однородной поверхности заданного состава. Таким образом, при иммобилизации ИЖ, поверхность твердого носителя принимает некоторые уникальные свойства «жидкого» покрытия, в результате чего, полученные композиции обладают повышенной каталитической активностью в ряде процессов, в том числе, в окислительном обессеривании углеводородного сырья.

1.4 Выводы из литературного обзора

Обобщая данные литературного обзора можно сделать вывод о том, что современные нормативные ограничения по содержанию токсичных сероорганических компонентов в углеводородном сырье стимулируют развитие традиционных и создание новых энергоэффективных технологий. Традиционный процесс гидроочистки в ряде случаев может быть дополнен или заменен альтернативными безводородными способами десульфуризации [1, 2]. Так, адсорбционную и экстракционную сероочистку проводят при умеренных

температурах и атмосферном давлении, однако, без поддержки других методов их широкое использование ограничено необходимостью индивидуального подбора сорбентов/экстрагентов для определенного типа СС; кроме того, без разработки эффективного метода регенерации эффективность процесса при повторном извлечении напрямую зависит от экстракционной емкости или степени заполнения поверхности адсорбента [2, 77, 78, 271]. Комбинированный процесс алкилирования СС с последующей дистилляцией является эффективным способом удаления сероорганических соединений, однако, селективность процесса лимитируется содержанием различных гетероароматических соединений в системе, а сложное аппаратное оформление и повсеместное образование олигомеров ограничивают распространение данного метода в обессеривании углеводородного сырья [3, 118, 122]. Биообессеривание вызывает интерес в связи с отсутствием побочных продуктов, мягкими условиями и «экологичностью», но, несмотря на это, технология остается длительной, малоэффективной и дорогостоящей, а дальнейшее развитие гидродесульфуризации, адсорбционной сероочистки и окислительного обессеривания может в будущем ограничить широкие исследования в данной области [141]. Окислительное обессеривание является активно развивающимся альтернативным способом десульфуризации различных нефтяных фракций, во многом это обусловлено экономической составляющей процесса, в котором возможно простое разделение продуктов и повторное использование катализатора наряду с высокой реакционной способностью и селективностью [3, 170]. Недостатки гомогенных систем (трудности разделения продуктов, низкая площадь контакта и т.д.) в области сероочистки стимулируют развитие направления гетерогенного катализа. Твердые композиции, которые обычно используются в качестве гетерогенных катализаторов, как правило, характеризуются неоднородной структурой поверхности. Зачастую, только определенные участки частиц металлов являются выгодными с точки зрения требуемой каталитической функциональности (например, ступенчатые участки, дефекты или углы). Поэтому, формирование гетерогенных композиций заданного состава с улучшенной специфичностью и однородностью имеет большое значение для всех нефтехимических процессов. Одним из способов достижения однородности поверхности может быть иммобилизация четвертичной аммониевой соли на твердом носителе или модификация гетерогенного катализатора при помощи ионного сурфактанта. Таким образом, поверхность принимает некоторые уникальные свойства ионного покрытия, в результате чего, полученные композиции обладают повышенной каталитической активностью в ряде процессов, в том числе, в обессеривании углеводородного сырья.

При разработке катализаторов для окисления сероорганических соединений большое внимание необходимо уделять совершенствованию структуры традиционных и поис-

ку новых стабильных композиционных материалов с упорядоченной структурой, обладающих высокой термической стабильностью и антикоррозионной устойчивостью. Кроме того, развитие методов обнаружения активных частиц *in situ* приведет к более детальному изучению механизмов, что позволит оптимизировать процесс десульфуризации для достижения приемлемого уровня обессеривания (максимально допустимое общее содержание серы менее 10 ppm).

Глава 2 - Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и углеводородное сырье

Цвиттер-ионные соединения (ЦИ)¹

Результаты этого раздела опубликованы в [311]². Для синтеза цвиттер-ионных соединений (**Рис. 28**), 9.4 г винилимидазола (*Sigma Aldrich*, 99%) или 9 г этилимидазола (*Sigma Aldrich*, 99%) растворяли в 100 мл ацетонитрила (*коммерческий растворитель*, 99%) и добавляли к 15 г бутан-1-сультона (*Acros Organics*, 99%) в мольном соотношении 1:1.1 (имидазол:сультон). Смесь кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли ацетоном (*коммерческий растворитель*, 99%) и высушили под вакуумом до постоянной массы при 100°C. Структура полученных соединений подтверждена [311] при помощи спектроскопии ЯМР (в растворе D₂O) и элементным анализом.

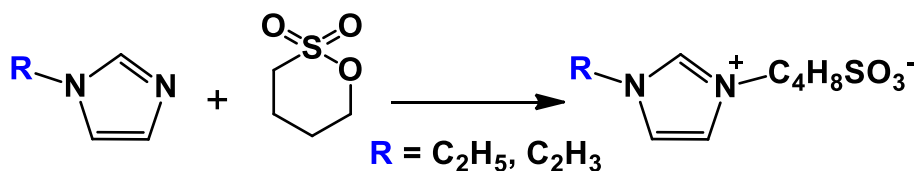


Рисунок 28. Схема синтеза ЦИ

4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат: ¹H NMR (400 MHz, Jeol, D₂O) 1.51 (3.0H, t, J = 7.2Hz, NCH₂CH₃), 1.83-1.72 (2.0H, m, NCH₂CH₂CH₂-CH₂SO₃), 2.11-2.03 (2.0H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 2.93 (2.0H, t, J=7.1 Hz, NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 4.32-4.24 (4H, m, NCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 7.81 (2.0H, s, NCHNCHCH), 9.03 (1H, s, NCHNCHCH). ¹³C NMR (D₂O) 14.3 (NCH₂CH₃), 23.5 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 29.7 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 45.7 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 51.3 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃, NCH₂CH₃), 51.6 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃, NCH₂CH₃), 124.9 (NCHNCHCH), 125.3 (NCHNCHCH), 134.6 (NCHNCHCH); Найдено, %: C 46.46; H 6.99; N 12.11. C₉H₁₆N₂SO₃. Вычислено, %: C 46.53; H 6.94; N 12.06.

¹ Автор выражает благодарность Гантману М.Г., к.х.н, за синтез и анализ цвиттер-ионных соединений

² При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with H₃PMo₁₂O₄₀ or H₃PW₁₂O₄₀ in the oxidative desulfurization of fuels // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2019. – V. 257 – P.117938.

4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфонат: ^1H NMR (400 MHz, Jeol, D_2O) 1.58-1.67 (2.0H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.87-1.96 (2.0H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 2.91 (2.0H, t, $J=7.6$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 4.16 (2.0H, t, $J=8.4$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 5.26-5.30, (1H dd, N-CH=CH), 5.63-5.69, (1H dd, N-CH=CH), 6.96-7.04 (1H, dd, N-CH=CH₂) 7.47 (1.0H, m, NCHNCHCH), 7.65 (1.0H, m, NCHNCHCH), 8.94 (1H, s, NCHNCHCH). ^{13}C NMR (D_2O) 21.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 28.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 49.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 50.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 109.4 (N-CH=CH₂) 119.6 (NCHNCHCH), 122.9 (NCHNCHCH), 128.3 (NCHNCHCH), 134.5 (N-CH=CH₂). Найдено, %: C 46.89; H 6.20; N 12.05. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_3$. Вычислено, %: C 46.94; H 6.13; N 12.16.

Для получения катализаторов на основе гетерополикислоты использовали силикагель фирмы BASF Perlkat silica gel 97-0 (удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 300$ м²/г, средний диаметр пор $d_{\text{ср}} = 10$ нм) и фосфорновольфрамовую кислоту (ФВК) фирмы Sigma Aldrich (99%).

Углеводородные системы:

1. Модельные растворы с тиафеном, дибензотиафеном и тиаанизолом

Для приготовления модельного раствора, необходимое количество тиафена (Sigma Aldrich, 99%), дибензотиафена (J&K Scientific, 98%) или тиаанизола (Acros Organics, 99%) растворяли в изооктане (коммерческий растворитель, 99%); концентрация исследуемого субстрата составляет 1 масс.%. Смесь тиафен-дибензотиафен (массовое соотношение 1:1) получена аналогичным способом, суммарная концентрация обоих субстратов составляет 1 масс.%.

2. Нефтяное сырье

Дизельная фракция с содержанием общей серы 1080 ppm предоставлена ОАО «Варьеган-нефть».

2.2 Методы синтеза гетерогенных катализаторов

2.2.1 Катализаторы на основе фосфорновольфрамовой кислоты

Для получения металлсодержащих соединений (Рис. 29), 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат или 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфонат обрабатывали концентрированным водным раствором ФВК, мольное соотношение ЦИ:ГПК составляло 3:1. Смесь интенсивно перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре, полученные кристаллические образцы сушили в вакууме при 80°C до постоянной массы. Носитель пропитывали водным раствором полученных металлсодержащих соединений при комнатной температуре в течение 12 ч (массовое соотношение носитель:ионная жидкость составляло

10:1). Затем раствор декантировали, образцы промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при 80°C до постоянной массы. Таким образом были получены гетерогенные катализаторы на основе металлосодержащих соединений. Для сравнения синтезирован образец без ЦИ, полученный пропиткой силикагеля водным раствором фосфорновольфрамовой гетерополиоксикислоты, массовое соотношение силикагель:кислота составляло 10:1. Список полученных гетерогенных катализаторов и их исходных компонентов представлен в Табл. 8.

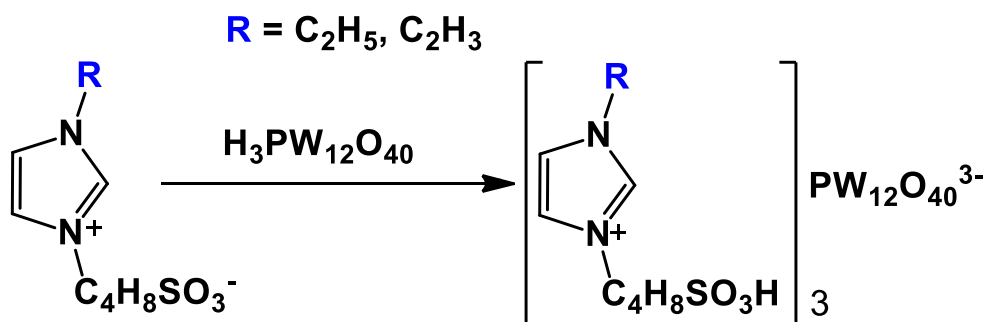


Рисунок 29. Схема синтеза ЦИ с ФВК

Таблица 8. Составные компоненты гетерогенных каталитических композиций

Катализатор	Носитель	ЦИ	Гетерополиоксикислота
W/SiO ₂	Perlkat silica gel 97-0	-	ФВК
vin-W/SiO ₂		4-(3'-винилимидазолий)- бутансульфонат)	
et-W/SiO ₂		(4-(3'-этилимидазолий)- бутансульфонат	

2.2.2 Катализаторы ПЭО. Обработка цвиттер-ионным соединением

Катализаторы ПЭО³ (плазменно-электролитическое оксидирование), получены в лаборатории плазменно-электролитических процессов, институт химии ДВО РАН, под руководством д.х.н. Руднева В.С.

Для формирования оксидных слоев использовали образцы из сплавов титана BT1-0 размером 20×20×0.5 мм. Для приготовления электролитов использовали дистиллированную воду и коммерческие реактивы марки "хч": Ce₂(SO₄)₃, Zr(SO₄)₂, Na₂WO₄, Zn(CH₃COO)₂, Ni(CH₃COO)₂, Mn(CH₃COO)₂. Электрохимическую обработку выполняли в

³ Автор выражает благодарность лаборатории плазменно-электролитических процессов, институт химии ДВО РАН, под руководством д.х.н. Руднева В.С., за синтез и анализ гетерогенных образцов методом плазменного электродиспергирования

ванне из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Противоеlectродом служил корпус ванны. Электролит перемешивали механической мешалкой. Источник тока - управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460-2 (Россия), работающий в однополярном режиме. Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Образцы с покрытиями, проявившие наибольшую активность в пероксидном окислении, дополнительно обрабатывали 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом, в массовом соотношении 1:1. Процесс формирования слоя ЦИ проводили в воде при комнатной температуре и перемешивании в течение 2 ч. В результате были получены твердые образцы, которые сушили при 80°C под вакуумом до постоянной массы.

2.2.3 Катализаторы ЛЭД. Обработка цвиттер-ионным соединением

*Катализаторы ЛЭД*⁴ (лазерное электродиспергирование) получены в лаборатории полупроводниковой квантовой электроники, физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, под руководством д.ф.-м.н. Гуревича С.А.

В качестве носителя использовали γ -Al₂O₃, марка “В”, удельная поверхность 180 м²/г, объем пор 0,55 см³/г, размер гранул 0.4-1.0 мм. Катализаторы получали осаждением наночастиц на гранулы γ -Al₂O₃ в специальной кювете, как описано в работе [312]. В кювету помещали 2 г носителя. Для формирования биметаллических композиций в качестве мишеней использовались порошки, приготовленные холодным прессованием, состоящие из Ni, W. Соотношение компонентов в смеси Ni/W составляло 50/50 ат.%. Размер зерен порошков Ni и W составлял 3-8 мкм, производитель ABCR Dr. Braunagel GmbH. Для монометаллических катализаторов мишенью были отрезки чистого металла (Ni, W). Содержание металлов в катализаторе определяли на основании калибровочных зависимостей скорости роста осажденных пленок, полученных предварительно с использованием кварцевого измерителя толщины пленок Sycon Instruments SCT-2000A. Таким образом, общее содержание металлов на поверхности носителя в образце NiW/Al₂O₃ составило 0.007 масс.%, в Ni/Al₂O₃ и W/Al₂O₃ – 0.005 масс.%.

Наиболее активный катализатор ЛЭД обрабатывали цвиттер-ионным соединением 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом в массовом соотношении 1:1. Процесс формирования слоя ЦИ проводили аналогично описанному для катализаторов ПЭО. В результа-

⁴ Автор выражает благодарность лаборатории полупроводниковой квантовой электроники, физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, под руководством д.ф.-м.н. Гуревича, за синтез гетерогенных образцов методом лазерного электродиспергирования

те были получены твердые гибридные композиции, которые сушили при 80°C под вакуумом до постоянной массы.

2.3 Методы исследования каталитических композиций

2.3.1 Катализаторы на основе фосфорновольфрамовой кислоты

Идентификацию структуры полученных металлсодержащих соединений проводили методом ИК-спектроскопии⁵. Измельченный образец перемешивали с KBr, а затем прессовали в пресс-форме, формируя таблетки для анализа на фурье-ИК-спектрофотометре «Infracum FT-801» в диапазоне 4000-400 см⁻¹.

Кислотность водных растворов ЦИ определяли с использованием портативного рН-метра марки HI 8314.

Элементный анализ проводили с использованием автоматического CHN анализатора CE1106.

Состав гетерополианионов на поверхности каталитических образцов установлен методом масс-спектрометрии в технике ПАЛДИ⁶ (поверхностно-активированная лазерная десорбция/ионизация). Масс-спектры образцов регистрировали в режиме RN Per Mix на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером (длина волны 337 нм, энергия 110 мкДж), масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили с использованием рефлектрона в режиме регистрации отрицательных ионов. Идентификацию кластерных ионов по изотопному распределению проводили с использованием программы-симулятора IsoPro.

Кислотные свойства катализаторов охарактеризованы методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃) на сорбционном анализаторе УСГА-101 («Университет»). Предварительно образец прогревали в инертной атмосфере при 150°C, затем охлаждали до комнатной температуры. Адсорбцию NH₃ проводили при 60°C в течение 30 мин, аммиак разбавляли азотом в соотношении 1:1. Физически сорбированный аммиак отдували в токе осушенного гелия при 100°C в течение 1 часа. Эксперименты по термопрограммированной десорбции аммиака проводили в интервале температур от 60 до 400°C в токе осушенного гелия (скорость 30 мл/мин). Скорость нагрева составляла 8°C/мин.

⁵ Автор выражает благодарность Шилиной М.И., в.н.с., к.х.н., за помощь в исследовании методом ИК-спектроскопии

⁶ Автор выражает благодарность Буряку А.К., проф., д.х.н., институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, за помощь в исследовании методом масс-спектрометрии ПАЛДИ

Содержание вольфрама на поверхности катализатора определяли двумя способами: фотометрически⁷ с использованием пирокатехина и рентгенофлуоресцентным методом⁸. В первом случае анализ основан на том, что пирокатехин образует устойчивое комплексное соединение с вольфрамом в присутствии сульфита натрия и едкого натрия [312]. Электронные спектры регистрировали на приборе Shimadzu UV-2101PC, оптическую плотность образцов в кварцевых кюветах (10 мм) определяли при 350 нм. Во втором случае определение содержания металла в прессованных образцах проводили на спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия) с волновой дисперсией, укомплектованном РТ мощностью 4кВт с Rh- анодом (напряжение до 60 кВ, ток до 170 мА) с шагом $2\Theta = 0,46^\circ$, где Θ – брегговский угол дифракции анализируемого излучения на кристалле - анализаторе.

Исследование поверхности катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии⁹ (СЭМ) проводили на электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScope со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа распределения частиц. Изображения получены в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Адсорбционные измерения катализаторов проведены на приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, США (методы BET и ВЖН). Для этого, исследуемые образцы предварительно вакуумировали в течение 3 ч при 150°C. Расчёт удельной поверхности и объема пор проводили по изотермам адсорбции и десорбции азота при -196°C с помощью пакета программ, входящего в комплектацию прибора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры¹⁰ катализатора регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlK α -излучения с нейтронизатором. Спектры записывали при энергии пропускания анализатора 160 эВ (обзорный) и 40 эВ (спектры высокого разрешения). Калибровку проводили по компоненте C1s – 285.0 эВ.

⁷ Автор выражает благодарность Ляшкевич С.Ю., инж., за помощь в исследовании методом спектрофотометрии

⁸ Автор выражает благодарность Осколку К.В., к.х.н., за помощь в исследовании рентгенофлуоресцентным методом

⁹ Автор выражает благодарность Дворяку С.В., инж., за помощь в исследовании методом СЭМ

¹⁰ Автор выражает благодарность Маслакову К.И., с.н.с., к.ф.-м.н., за помощь в исследовании методом РФЭС

2.3.2 Катализаторы ПЭО

Исследования композиций ПЭО, в том числе композиций с ЦИ на их основе, проведены в лаборатории плазменно-электролитических процессов, институт химии ДВО РАН, под руководством д.х.н. Руднева В.С.

Брутто-элементный состав (глубина анализа ~2–5 мкм) определяли на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 (“JEOL”, Япония) с энергодисперсионной приставкой Oxford Instrument INCA-sight (Великобритания). При сканировании поверхности выбирали не менее 5 отдельных площадок размерами 200 × 300 мкм. При этом усредняли значения концентраций элементов. Глубина проникновения зондирующего луча зависит от состава и строения исследуемого образца и в общем случае составляет от 2 до 5 мкм. СЭМ изображения поверхности получали на этом же приборе.

Фазовый состав образцов с покрытиями определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) и ДРОН-2 (“НПП “Буревестник”, Россия) по методу Брег-Бретано с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2.

Толщину ПЭО-покрытий измеряли с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201 (Россия) и рассчитывали, как среднее значение не менее 10 отдельных измерений с обеих сторон плоского образца.

2.3.3 Катализаторы ЛЭД

Микрофотографии образцов получали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) на приборах JEOL JSM 6000 NeoScope и JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм, соответственно. Перед ПЭМ исследованиями несколько гранул образца помещали в спирт и обрабатывали ультразвуком 300°C. Каплю суспензии с образцом помещали на медную сетку ПЭМ, сушили 1 ч и проводили исследования. Размер нанесенных фаз оценивали, как максимальный линейный размер. Качественный анализ поверхности проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300 in situ.

Текстурные характеристики образцов до и после катализа определяли с помощью адсорбционной порометрии (низкотемпературная адсорбция азота) на приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, США после предварительного вакуумирования в течение 3 ч при 300°C, аналогично (пункт 2.7.1) с последующей математической обработкой экспериментальных данных методами BET и VJH.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры катализатора регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического $\text{AlK}\alpha$ -излучения

с нейтрализатором, аналогично (пункт 2.7.1). Спектры записывали при энергии пропускания анализатора 160 эВ (обзорный) и 40 эВ (спектры высокого разрешения). Калибровку проводили по компоненте C1s – 285.0 эВ.

2.4 Каталитические эксперименты и анализ продуктов

Эксперименты по окислению сероорганических субстратов (тиофен, тиаанизол, дибензотиофен) проводили в стеклянном термостатируемом реакторе с рубашкой и обратным холодильником. В общем случае, модельную смесь в количестве 10 мл, 0.1-0.8 мл 50% пероксида водорода (*коммерческий источник*) и 0.01-0.5 г катализатора помещали в реактор, затем смесь нагревали до необходимой температуры и перемешивали, периодически отбирая пробы на анализ (мольное соотношение пероксид/субстрат (тиофен, тиаанизол, дибензотиофен) составляет 8.6/1, 12.6/1 и 18.8/1 соответственно). При дробной загрузке пероксида водорода, окислитель добавляли по 0.2 мл через равные промежутки времени.

Для проведения реакций с радикальными ингибиторами в реакционную смесь добавляли изопропанол или бензохинон в эквимольном соотношении с субстратами (тиофеном и тиаанизолом). Далее реакцию проводили по методике, описанной выше.

Для количественного анализа органической фазы использовали метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ), в качестве внутреннего стандарта использовали додекан (*Sigma Aldrich*, 99%). Анализ проводили на приборе Кристалл 4000 (“НПФ “Мета-хром”, Россия) с капиллярной колонкой (Zebron ZB-1.30 м × 0.32 мм × 0.5 мкм), предел погрешности измерения ±2 %. Идентификацию органических продуктов проводили методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии¹¹ (прибор Bruker Avance-600, 600 МГц, при комнатной температуре), а также методом газовой хромато-масс-спектрометрии¹² (ГХ/МС) на приборе THERMO TRACE DSQ II (“Termo Fisher Scientific”, США).

Сульфоксид дибензотиофена: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.97 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 145.24, 137.11, 132.57, 129.56, 127.59, 121.84. MS(EI) m/z : 200 (M^+).

Сульфон дибензотиофена: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.88-7.77 (m, 4H), 7.68-7.64 (m, 2H), 7.58-7.57 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 137.71, 133.83, 131.54, 130.39, 122.12, 121.51. MS(EI) m/z : 216 (M^+).

¹¹ Автор выражает благодарность Будыниной Е.М., в.н.с, к.х.н., за помощь в исследовании методом ЯМР

¹² Автор выражает благодарность Локтевой Е.С., доцент, д.х.н., за помощь в исследовании методом ГХ-МС

Сульфоксид тиоанизола: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.62-7.60 (m, 2H), 7.53-7.46 (m, 3H), 2.65 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 145.48, 130.92, 129.18, 123.32, 43.82. MS(EI) m/z : 140 (M^+).

Сульфон тиоанизола: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.03 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.67-7.70 (m, 3H), 3.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 140.44, 133.68, 129.29, 127.24, 44.40. MS(EI) m/z : 156 (M^+).

Анализ водной фазы проводили при помощи метода масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением¹³ в диапазоне сканирования масс – m/z 50-3000, на приборе Bruker micrOTOF II в отделе структурных исследований ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. Бариевый сульфатный метод заключался в добавлении BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ к реакционной смеси, а возможное образование белого осадка было индикатором присутствия сульфат-анионов [313, 314]. Перед повторным использованием катализаторов реакционную смесь декантировали, а образцы промывали изооктаном. Образцы ПЭО и ЛЭД со слоем цвиттер-ионного соединения после катализа, кроме прочего, промывали водой, затем снова наносили слой ЦИ в описанных ранее условиях (пункт 2.2.2 и 2.2.3).

Для окислительного обессеривания дизельной фракции производства ОАО «Варьеганнефть» (20 мл, общее содержание серы – 1080 ppm) использовали катализатор (0.04 г) и H_2O_2 50% (0.4 мл), которые помещали в стеклянный реактор и термостатировали (60°C) при интенсивном перемешивании в течение 4 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры и промывали 5 мл диметилформаида (*ДМФА*, *коммерческий источник*, 99%) в делительной воронке. ДМФА использовали как наиболее эффективный экстрагент для удаления продуктов окисления сероорганических компонентов дизельной фракции [283]. Затем топливо помещали в реактор, добавляли свежую порцию окислителя (0.4 мл) и использованный на предыдущей стадии катализатор, промытый изооктаном. Смесь перемешивали еще 4 часа при 60°C и повторяли процедуру экстракции продуктов окисления. Для сравнения, процесс проводили в одну стадию с пероксидом водорода (0.8 мл). Остаточное содержание серы определяли на рентгеновском флуоресцентном спектрометре «АСЭ-2 (предел погрешности измерения $\pm 0.5\%$) в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

¹³ Автор выражает благодарность Чижову А.О., с.н.с, к.х.н., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, за помощь в исследовании методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением

Глава 3 - Обсуждение результатов

3.1 Катализаторы на основе фосфорновольфрамовой кислоты

3.1.1 Физико-химические характеристики

Результаты этого раздела опубликованы в [311, 320]¹⁴. ИК-спектры соединений, полученных протонированием ЦИ фосфорновольфрамовой кислотой (в таблетках KBr), приведены на **Рис. 30**. Отнесение полос и идентификацию соединений проводили на основе литературных данных [219, 244, 315–318].

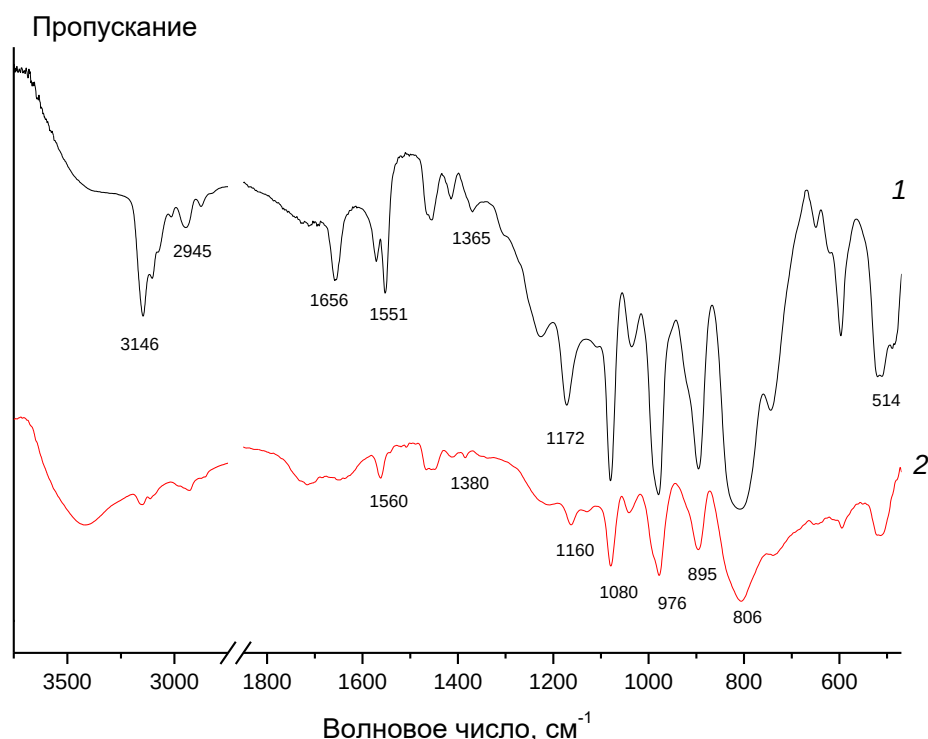


Рисунок 30. ИК-спектры протонированных ФВК соединений на основе 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната (1) и 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната (2)

Полосы, связанные с валентными колебаниями в гетерополианионе PW_{12} , наблюдаются в области $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Для Р-О связи характерны полосы поглощения, относящиеся к валентным (при 1080 см^{-1}) и деформационным (500 см^{-1}) колебаниям. Полосы при

¹⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

- 1) **Bryzhin A.A.**, Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with $H_3PMo_{12}O_{40}$ or $H_3PW_{12}O_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2019. – V. 257 – P.117938.
- 2) **Брыжин А.А.**, Буряк А.К., Гантман М.Г., Зеликман В.М., Шилина М.И., Тарханова И.Г. Гетерогенные катализаторы типа SILP с фосфорновольфрамовой кислотой для окислительной десульфуризации: влияние ионной жидкости // *Кинетика и катализ* – 2020. – Т. 61 – № 5 – С.688-699.

975, 895 и 806 см^{-1} характеризуют связи W с атомами O, входящими в группы WO_6 , а также мостиковые W-O-W, связывающие октаэдры WO_6 и обладающие общим углом или общей гранью. Кроме того, согласно литературным данным [315] полоса при 895 см^{-1} также может быть отнесена к валентным колебаниям S-OH группы SO_3H . Интенсивность этой полосы относительно полос 975 и 806 см^{-1} позволяет сделать вывод о том, что она относится к двум типам колебаний (W-O-W и S-OH), поскольку в чистой фосфорновольфрамовой кислоте она заметно слабее [319]. В спектре присутствуют полосы в областях 3200-2800 см^{-1} , относящиеся к C-H валентным колебаниям в ароматическом гетероцикле, а также в алкильном, и винильном фрагментах. В области 1600-1500 см^{-1} полосы относятся к валентным колебаниям имидазольного кольца. Полосы при 1173-1165 см^{-1} в ИК спектрах обоих образцов могут относиться и к $\delta(\text{H-C-C})$ и $\delta(\text{H-C-N})$ деформационным колебаниям в гетероциклах, а также к валентным колебаниям S-O и S=O сульфогруппы (1160-1170 и 1350-1380 см^{-1}). Полоса в спектре (1) при 1656 см^{-1} может относиться к $\nu(\text{C=C})$ колебаниям в винильном фрагменте. Таким образом, результаты исследования методом ИК-спектроскопии подтверждают присутствие соответствующих имидазолийсульфонатов и гетерополианионов типа Кеггина в анализируемых образцах. Следует отметить, что характеристические полосы не наблюдаются в ИК-спектре гетерогенных катализаторов из-за перекрывания широкими полосами, относящимися к валентным колебаниям Si-O-Si (1000-1100 см^{-1}), а также Si-OH (3420 см^{-1}), что также подтверждается в работе [300].

Изучение физико-химических характеристик, полученных гетерогенных образцов, проводилось с помощью набора современных методов исследования. Согласно текстурным характеристикам (удельная поверхность по БЭТ и размеры пор), представленным в Табл. 9, видно, что в процессе синтеза гетерогенных композиций происходит заметное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, за исключением образца без ЦИ (W/SiO₂). Такой результат, возможно, связан с разложением ФВК в процессе синтеза этого образца, вследствие чего образуются низкомолекулярные вольфраматы и оксиды вольфрама WO_3 и W_2O_6 , обладающие значительно меньшим размером, чем молекулы гетерополиоксикислоты, и не оказывающие существенного влияния на текстурные характеристики носителя.

Кислотные свойства образцов были охарактеризованы методом ТПД NH_3 . Деконволюция полученных спектров позволяет выделить область с сильными брэнстедовскими центрами (190-250°C), относящимися к кислотным фрагментам ГПК или сульфогруппам ($-\text{SO}_3\text{H}$) в протонированных ЦИ. В результате формирования слоя активной фазы происходит увеличение общей кислотности, причем образец et-W/SiO₂, полученный на основе 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната, отличается большим количеством кислотных

центров, что по-видимому связано с их доступностью благодаря равномерному распределению ионной жидкости на поверхности (по данным СЭМ).

Таблица 9. Состав, текстурные характеристики, кислотность катализаторов и носителей

Образец	S^a (м ² г ⁻¹)	D_p^b (нм)	V_p^b (см ³ /г)	W^r (масс. %)	N^d (масс. %)	A^e (мкмоль NH ₃ /г _{кат})
Perlkat 97-0 silica gel	300	10	0.75	-	-	-
vin-W/SiO ₂	150	11	0.39	6.5	0.78	37
et-W/SiO ₂	104	10	0.32	2.8	0.45	53
W/SiO ₂	297	9	0.69	9	-	10

Замечания: а – ВЕТ удельная поверхность, б – D_p диаметр пор (ВЖН), в – V_p объем пор (ВЖН), г – на основании фотометрии и рентгенофлуоресцентного исследования, д – на основании элементного анализа, е – бренстедовская кислотность в области 190-250°C.

В соответствии с классификацией IUPAC, изотермы адсорбции-десорбции азота для всех гетерогенных каталитических образцов соответствуют IV типу, что является характеристикой мезопористых поверхностей [321]. Адсорбционные ветви показывают резкий перегиб при относительном давлении $P/P_0 > 0.6$ (**Рис. 31**), что указывает на типичную капиллярную конденсацию в однородных порах. Кроме того, петли гистерезиса всех образцов относятся к H_1 типу, что соответствует цилиндрической геометрии пор.

Морфология каталитических образцов была охарактеризована с использованием метода СЭМ. На **Рис. 32** представлены изображения поверхности носителя и катализаторов. При сравнении видно, что в процессе синтеза образцы приобретают шероховатую рыхлую структуру поверхности, особенно в случае катализатора vin-W/SiO₂, на микрофотографии которого заметно образование крупных агломератов активной фазы.

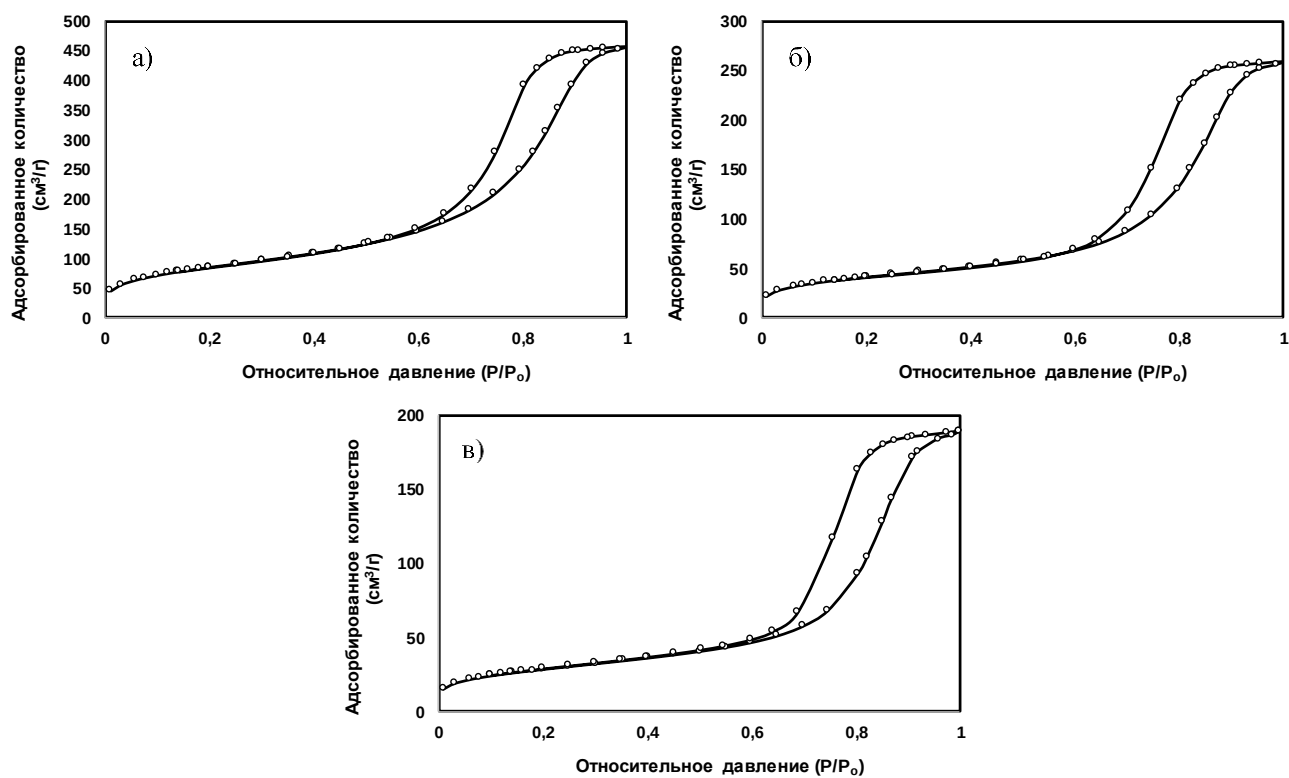


Рисунок 31. Изотермы адсорбции/десорбции азота, образцы: а) W/SiO₂, б) vin-W/SiO₂, в) et-W/SiO₂

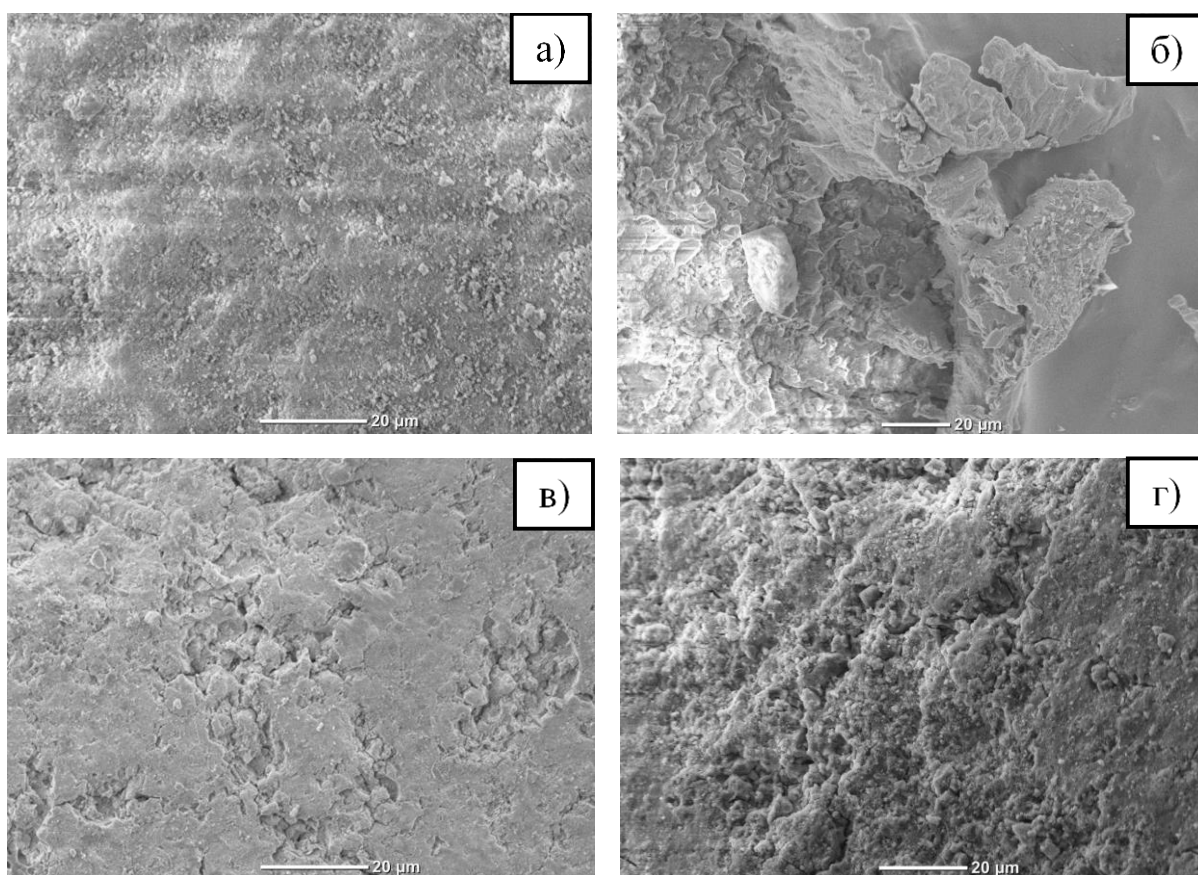


Рисунок 32. Поверхность образцов по данным СЭМ: (а) Perlkat 97-0 silica gel, (б) vin-W/SiO₂, (в) et-W/SiO₂, (г) W/SiO₂

Результаты ЭДС анализа катализаторов с ЦИ приведены на **Рис. 33** и **Рис. 34**. При детальном изучении картографии поверхности можно сделать вывод о равномерном распределении активных частиц на et-W/SiO₂ и «островковой посадке» для vin-W/SiO₂.

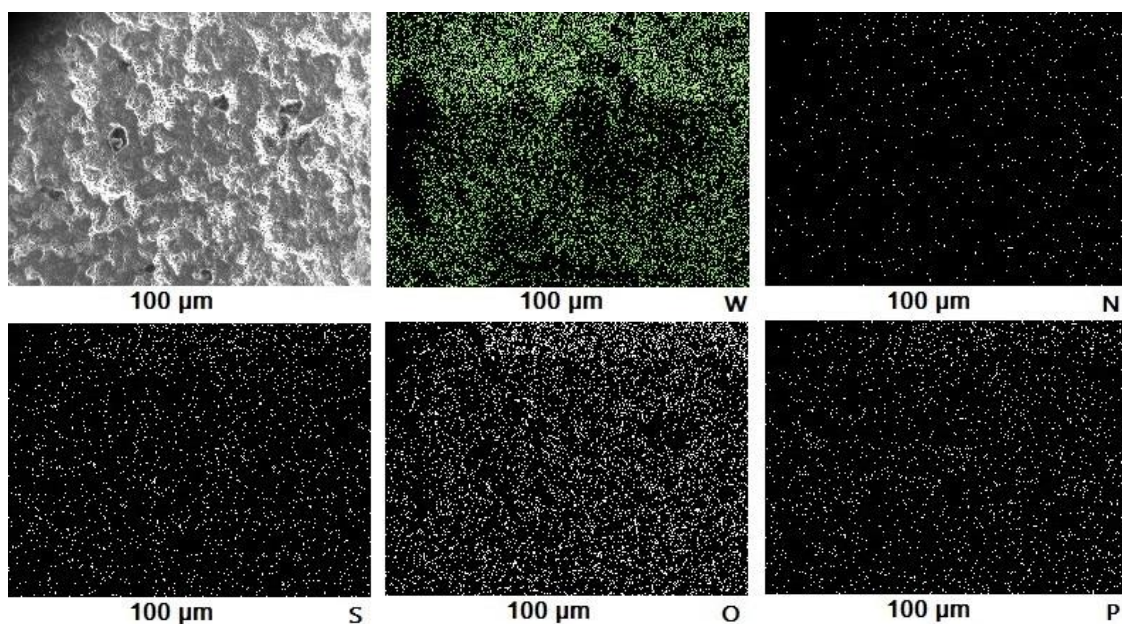


Рисунок 33. Распределение элементов на поверхности образца et-W/SiO₂

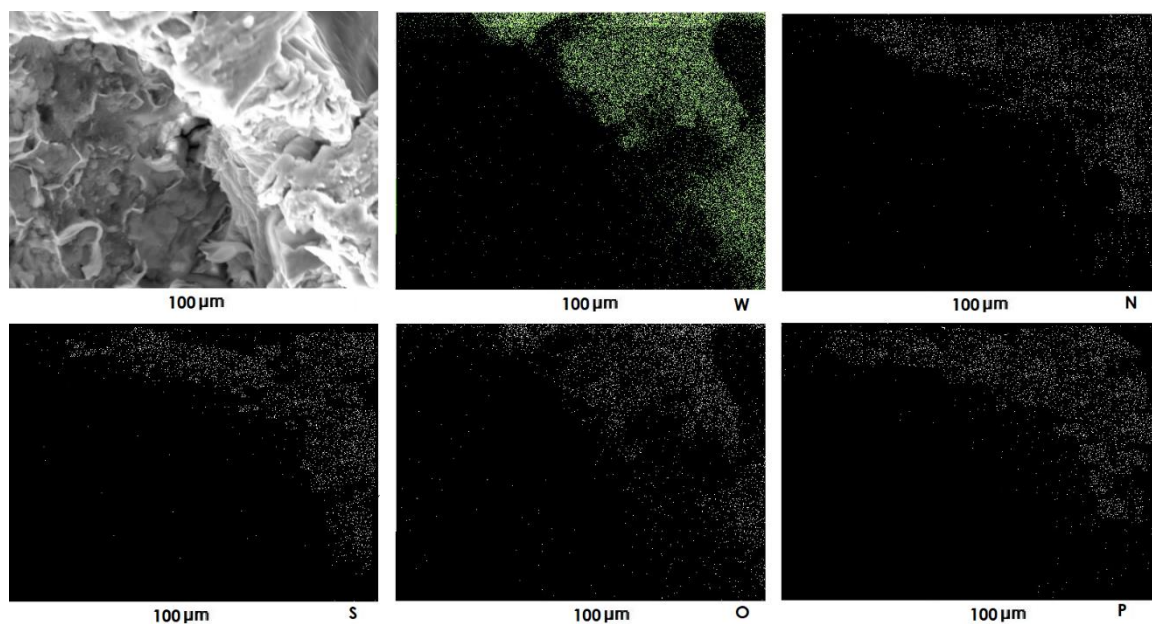


Рисунок 34. Распределение элементов на поверхности образца vin-W/SiO₂

На основании результатов исследования методом масс-спектрометрии в технике ПАЛДИ (родственный методу матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), который успешно используется для установления состава гетерополианионов [322]), показано влияние цвиттер-ионных соединений на стабильность ФВК. На поверхности синтезированного катализатора без ЦИ (W/SiO₂) произошло полное разложение гетерополиокислоты (**Рис. 35 в**) с образованием низкомолекулярных оксидов вольфрама W₂O₃,

W_2O_6 . Согласно [322, 323], стабильность фосфорновольфрамовой гетерополиокислоты на кремнеземе зависит от ее количества на поверхности: при небольшом количестве кислота образует мелкодисперсные частицы, кристаллическая фаза формируется только при загрузках выше 20 масс. %. Содержание активной фазы на поверхности синтезированных катализаторов в пересчете на ФВК не превышает 10 % (Табл. 9), причем масс-спектр образца $et-W/SiO_2$ (на основе 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната) содержит частицу (m/z 2878), относящуюся к иону гетерополиокислоты. Аналогичные отрицательные ионы наблюдали и в масс-спектре катализатора $vin-W/SiO_2$ (Рис. 35 г).

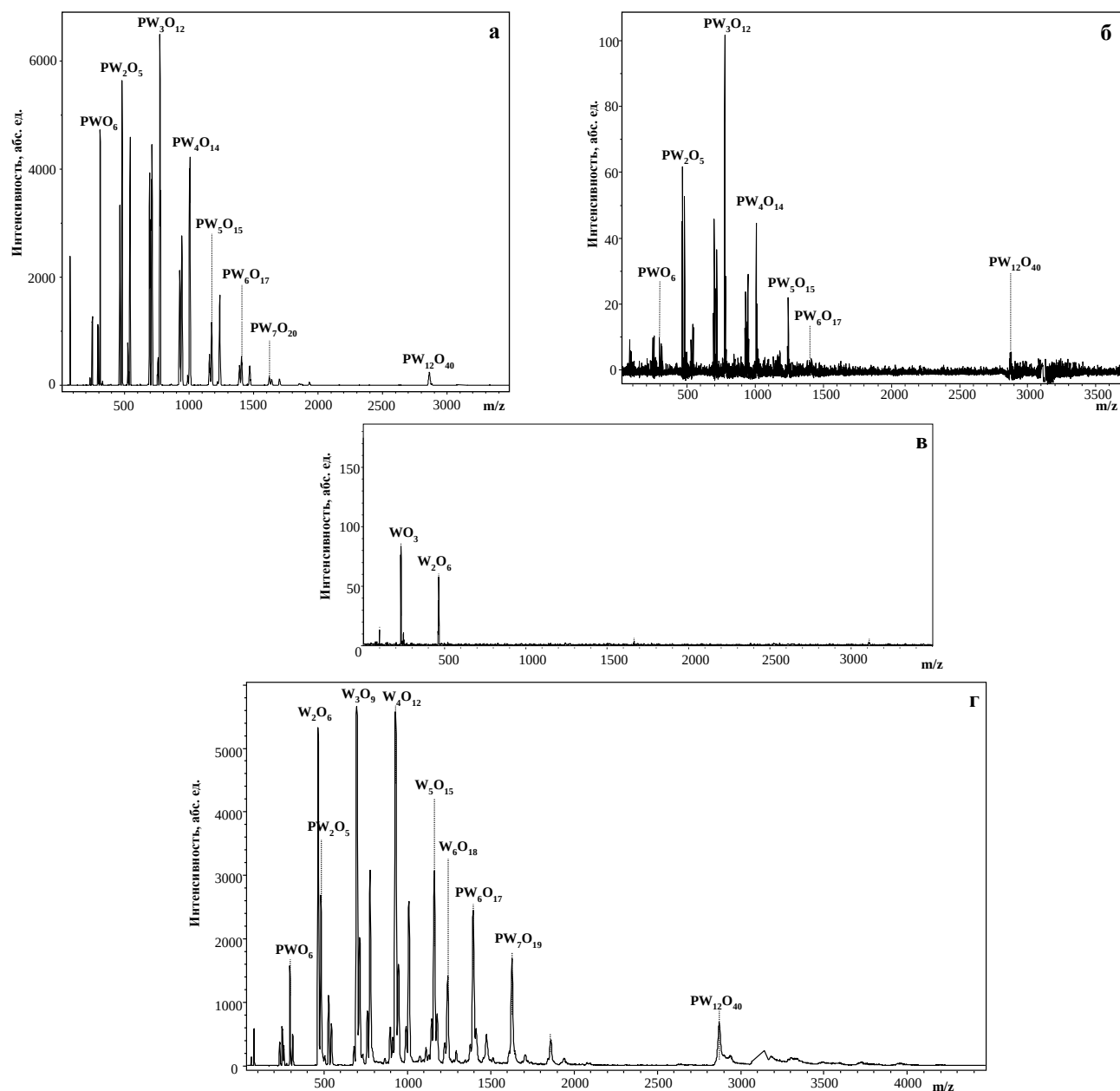


Рисунок 35. Масс-спектры ПАЛДИ ФВК (а), $et-W/SiO_2$ (б), W/SiO_2 (в), $vin-W/SiO_2$ (г) в режиме регистрации отрицательных ионов [311, 320]

Результаты РФЭС исследования образцов приведены в **Табл. 10** и на **Рис. 36**. В W4f РФЭС спектре всех образцов (**Рис. 36**) помимо основного дублета с энергией связи компоненты W4f равной 36.2 эВ (соответствует степени окисления вольфрама +6), наблюдается компонента W4f с энергией связи равной 34.7 эВ, что соответствует W^{+4} , который появляется в результате частичного восстановления вольфрама в условиях спектрометра [324]. Наблюдаемая энергия связи P2p линии (134.5-134.8 эВ) характерна для окисленного состояния фосфора в составе гетерополикислоты [324–327]. В спектрах катализаторов *vin*-W/SiO₂ и *et*-W/SiO₂ можно выделить два дублета с энергиями связи около 168.0 и 169.0 эВ, что относится к -SO₃H и -SO₃⁻ соответственно [328–330]. Спектры O1s указывают на присутствие связи W-O-P или W-O-H с энергией около 532.5 эВ [324, 331], и W-O-W с энергией около 530.5 эВ [331–333], также, линию при 532.5 эВ можно отнести к связи Si-O-Si [334, 335]. Согласно [324], увеличение полуширины пика P2p свидетельствует о нарушении структуры Кеггина и обогащении поверхности иными формами фосфора; при анализе полученных спектров (**Рис. 36**) действительно наблюдали увеличение полуширины линии при переходе от катализаторов с ЦИ (2 эВ) к катализатору W/SiO₂ (2,6 эВ). Соотношение $W_{\text{сумм}}/Si_{\text{сумм}}$ характеризует степень интеграции ФВК во внутреннюю поверхность носителя [331]. Согласно **Табл. 10**, наименьшее значение $W_{\text{сумм}}/Si_{\text{сумм}}$ (0.03) соответствует катализатору *et*-W/SiO₂, что говорит о преимущественной локализации активных частиц внутри поверхности пор и согласуется с данными рентгенофлуоресцентного анализа – в данном катализаторе содержание металла минимальное. С другой стороны, наибольшее соотношение $W_{\text{сумм}}/Si_{\text{сумм}}$ (0.06) соответствует катализатору *vin*-W/SiO₂, в то время как для катализатора без ЦИ, содержащего наибольшее количество вольфрама, указанное соотношение равняется 0.05, что может говорить о равномерном распределении металла в этом катализаторе на поверхности и в объеме и островковой посадке активной фазы на поверхности *vin*-W/SiO₂; полученные результаты согласуются с данными СЭМ-исследования (**Рис. 32**). Соотношение $O_{\text{(около 530.5 эВ)}}/W_{\text{(}+6\text{; около 36.2 эВ)}}$ характеризует принадлежность атомарного кислорода к структуре Кеггина W-O-W; для *vin*-W/SiO₂ – 3.95, *et*-W/SiO₂ – 3.3, W/SiO₂ – 2.2. Уменьшение этого соотношения в ряду образцов, особенно в случае чистой кислоты (без цвиттер-ионного соединения), свидетельствует о том, что доля кислорода, связанного в гетерополианионы снижается, т.е. возникают иные структуры, в частности, оксиды вольфрама.

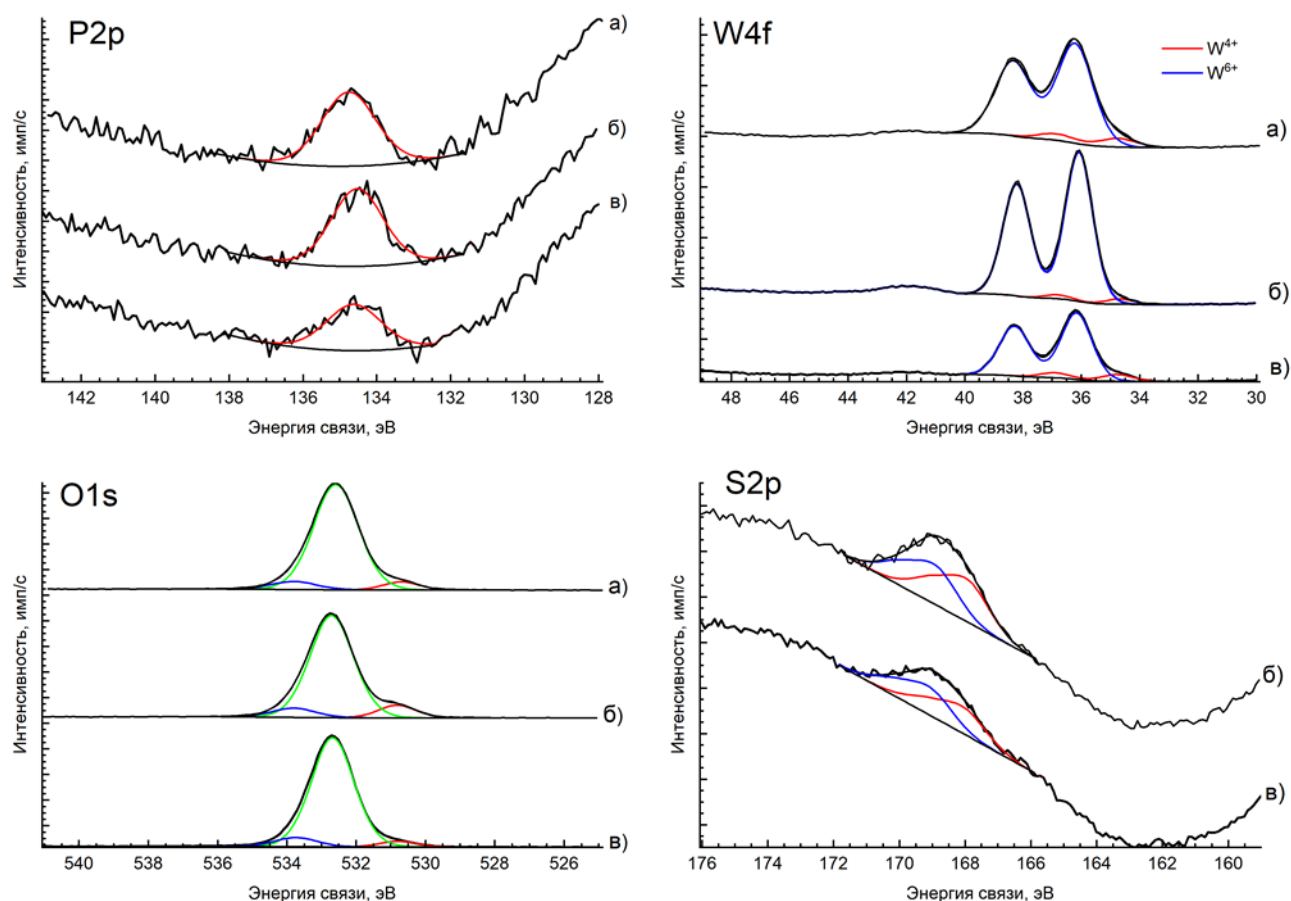


Рисунок 36. P2p, W4f, O1s и S2p РФЭС спектры образцов:
а) W/SiO₂, б) vin-W/SiO₂, в) et-W/SiO₂

Таблица 10. Содержание элементов в исследованных образцах в ат. %

Образец	Содержание элемента, ат. %					
	O1s	N1s	P2p	Si2p	S2p	W4f
W/SiO ₂	3.65 (530.7 эВ)	-	0.16 (134.8 эВ)	25.31 (103.6 эВ)	-	0.11 (34.7 эВ) 1.27 (36.2 эВ)
	60.77 (532.6 эВ)					
	4.67 (533.8 эВ)					
vin-W/SiO ₂	5.81 (530.8 эВ)	0.11 (399.8 эВ)	0.16 (134.5 эВ)	23.27 (103.6 эВ)	0.2 (167.9 эВ)	0.05 (34.7 эВ) 1.42 (36.1 эВ)
	55.08 (532.7 эВ)	1.07 (401.7 эВ)			0.18 (168.9 эВ)	
	4.98 (533.8 эВ)					
et-W/SiO ₂	2.62 (530.8 эВ)	0.02 (399.7 эВ)	0.1 (134.6 эВ)	25.28 (103.6 эВ)	0.13 (168.0 эВ)	0.07 (34.8 эВ) 0.72 (36.2 эВ)
	60.24 (532.7 эВ)	0.62 (401.7 эВ)			0.14 (169.0 эВ)	
	4.98 (533.7 эВ)					

Такое различие в стабильности гетерополианионов на поверхности силикагеля, возможно, зависит от кислотности среды в процессе протонирования ЦИ и синтеза гетерогенных катализаторов. Согласно проведенным измерениям, кислотность водного раствора 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната ниже, чем у 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната, что может быть связано с различием в растворимости указанных ЦИ, обусловленным сильным межмолекулярным взаимодействием в винильном производном [336]. Учитывая, что синтез образцов с фосфорновольфрамат анионом проводили в воде, а ГПК в водном растворе устойчива только в кислой среде в узком диапазоне pH [305, 323, 337, 338], роль ЦИ может заключаться не только в формировании протонированной формы, но и в регулировании кислотности в процессе получения металлсодержащих соединений. Процесс разложения может происходить и на стадии иммобилизации активной фазы на силикагеле [323], однако протонированные ЦИ с металлсодержащими анионами, по-видимому, имеют отличную от свободной ФВК природу взаимодействия с поверхностью кремнезема, что приводит к повышению стабильности гетерополианионов в образцах с ЦИ по сравнению с образцом W/SiO₂.

3.1.2 Каталитические свойства

На Рис. 37 представлены результаты испытания катализаторов с ФВК в окислении модельной смеси, содержащей 1 масс.% тиафена. Тиафен был выбран в качестве исследуемого субстрата как наиболее трудноокисляемое сероорганическое соединение, в связи с его низкой электронной плотностью на атоме серы [174, 313, 314, 339, 340]. Кроме того, в результате окисления тиафена возможно образование широкого набора продуктов окисления [313, 341–346]: сульфат-аниона, стирола, карбоновых кислот, альдегидов, сульфонов, углекислого газа.

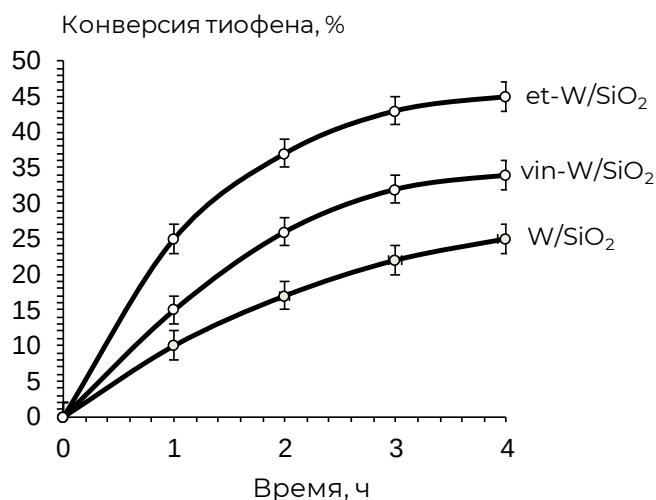


Рисунок 37. Конверсия тиафена от времени на катализаторах с ФВК.
Условия: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂

При сравнении образцов видно, что преимуществом в окислении тиафена обладают композиции на основе ЦИ, причем высокая активность катализатора et-W/SiO_2 коррелирует с количеством сильных брэнстедовских кислотных центров (**Табл. 9**) и стабильностью гетерополианионов на поверхности. В качестве сравнительной характеристики катализаторов была использована величина удельной активности (УА), рассчитанная как максимальная скорость превращения субстрата, отнесенная к количеству металла на поверхности катализатора; при окислении тиафена значение УА для et-W/SiO_2 , vin-W/SiO_2 и W/SiO_2 равняется 13, 4 и 2 ч^{-1} соответственно.

Известно, что повышение кислотности катализаторов может способствовать увеличению конверсии серосодержащих соединений [339, 347], кислотные группы выступают центрами адсорбции тиафена и его производных [348]. Катализатор с кислотными (электрофильными) характеристиками обладает большей способностью поглощать или реагировать с соединениями серы, присутствующими в углеводородном сырье, в связи с высокой нуклеофильностью, характерной для серосодержащих соединений [193]. Известно о влиянии брэнстедовской кислотности на активность гетерогенных катализаторов в окислении сероорганических соединений: нейтрализация кислых протонов влечет за собой снижение скорости реакции до полной остановки [202], кроме того, добавление кислот в реакционную смесь способствует более глубокому протеканию процесса окисления сероорганических соединений в гомогенных или бифазных системах [346, 349].

Действительно, при рассмотрении образцов с фосфорновольфрамовой кислотой на кремнеземе (**Рис. 38**), увеличение удельной активности катализаторов коррелирует с ростом количества сильных брэнстедовских кислотных центров и стабильности гетерополианионов на поверхности: $\text{et-W/SiO}_2 > \text{vin-W/SiO}_2 > \text{W/SiO}_2$. Кроме того, катализаторы с ЦИ, в отличие от образца W/SiO_2 , обладают высокой стабильностью (**Рис. 39**), снижение конверсии за 5 циклов работы составляет порядка 10% от исходного значения. Такой результат, вероятно, связан с разрушением структуры гетерополикислоты в процессе синтеза образца W/SiO_2 , вследствие чего низкомолекулярные вольфраматы и оксиды вольфрама WO_3 и W_2O_6 , обладающие значительно меньшим размером, чем молекулы гетерополикислоты, менее устойчивы на поверхности кремнезема и подвержены вымыванию под действием реакционной среды, что также подтверждается убылью исходного количества катализатора (0.1 г) при переходе к последующим каталитическим циклам. Продуктов окисления тиафена обнаружено не было при исследовании состава реакционной смеси методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также ГХ-МС. Применение бариевого сульфатного метода при анализе водной фазы указывает на присутствие сульфат-аниона, в тоже время методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением в диапазоне сканирова-

ния масс m/z 50 – 3000, в этой фазе не обнаружены органические продукты, в частности, сульфокислоты. Таким образом, в ходе окисления тиафена происходит разрушение ароматической структуры, и такой продукт образуется для всех катализаторов на основе ФВК.

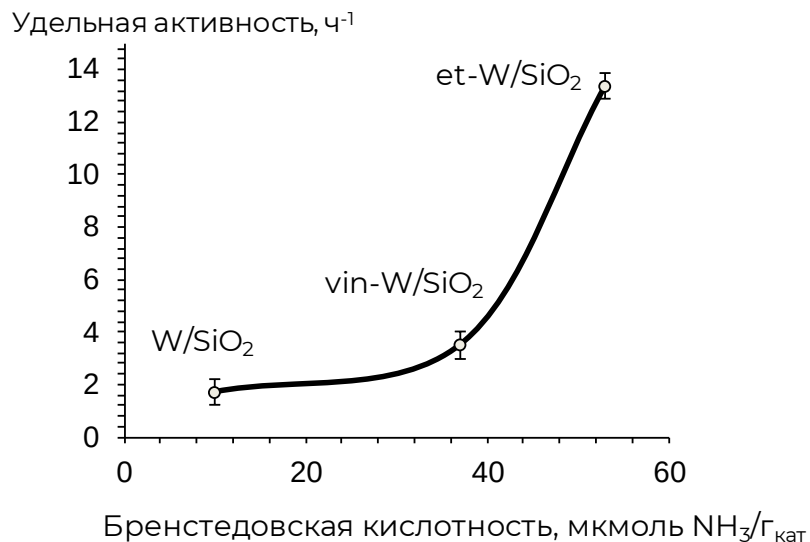


Рисунок 38. Влияние бренстедовской кислотности на удельную активность гетерогенных катализаторов при окислении тиафена. Условия: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂

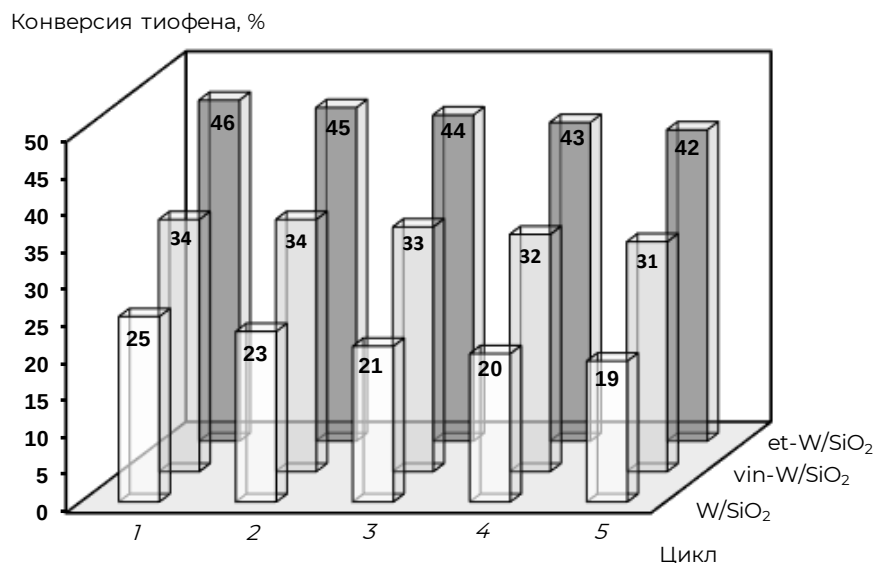


Рисунок 39. Стабильность катализаторов в окислении тиафена. Условия: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂

В работе [313] предложена модель двойной активации при окислении тиафена на катализаторе, содержащем бренстедовскую ИЖ и вольфрамат аммония: в результате процесса образуется водородная связь между тиафеном и кислотным катионом ИЖ, что искажает плоскую структуру и нарушает ароматичность тиафена; синергетический эффект такого искажения и окислительной функции гетерополианионов повышает эффективность

активации тиофена [313]. С другой стороны, известно, что в процессе пероксидного окисления гетерополианионы участвуют в формировании активных пероксополиоксометаллатных частиц, обладающих высокой эффективностью и селективностью в отношении сероорганических соединений [170, 219, 350]. Таким образом, сочетание бренстедовской кислотности с активными гетерополианионами способствует формированию гибридных композиций, эффективных в окислении сероорганических соединений.

Влияние температуры на скорость окисления тиофена описывается функцией с экстремумом (**Рис. 40**). Зависимость исследована на примере высокоактивного катализатора et-W/SiO_2 в температурном диапазоне 40–80°C. На начальном этапе, с увеличением температуры происходит очевидное повышение конверсии тиофена до достижения максимума (60–65°C), дальнейшее повышение температуры снижает эффективность процесса за счет увеличения скорости разложения пероксида водорода. Таким образом, характер влияния температуры имеет сложную природу, оптимальная температура окисления находится в узком интервале (60–65°C). Аналогичный результат для катализаторов окисления сероорганических соединений был получен в ряде работ [177, 201, 219, 317, 351–353], поэтому все исследования катализаторов на основе ФВК проводили при оптимальной температуре.

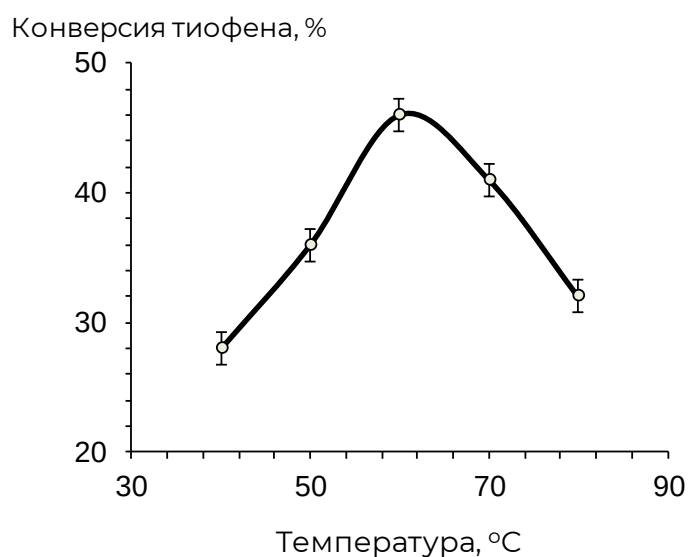


Рисунок 40. Зависимость конверсии тиофена от температуры. Условия: 4 ч, (40–80°C), 0.1 г катализатора et-W/SiO_2 , однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2

Окислитель (пероксид водорода) играет ключевую роль в превращении сероорганических субстратов, особенно в случае использования каталитических систем на основе гетерополиоксидов. Как оказалось, характер влияния количества пероксида водорода на конверсию тиофена в присутствии et-W/SiO_2 также описывается функцией с экстремумом (**Рис. 41**). Такой результат можно объяснить повышением концентрации активных частиц

(пероксокомплекса) при добавлении перекиси на начальном участке графика; при дальнейшем увеличении количества окислителя происходит снижение активности катализатора, что может быть вызвано избыточным образованием продукта процесса – воды, блокирующей поверхность катализатора и способствующей разрушению пероксокомплексов, что подтверждается в ряде работ [220, 225, 354, 355].

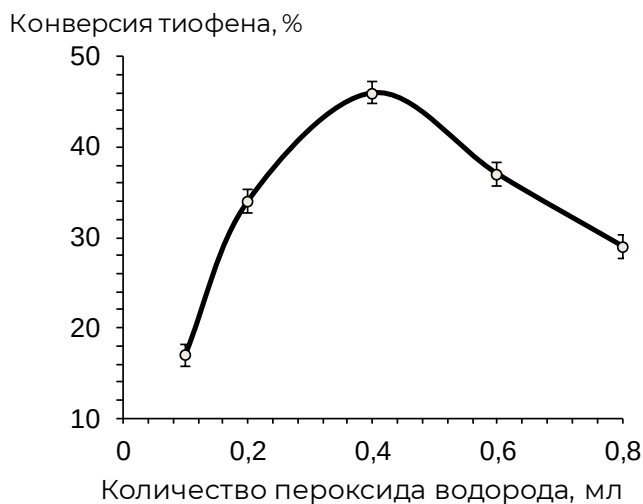


Рисунок 41. Зависимость конверсии тиафена от количества пероксида водорода. Условия: 4 ч, (60°C), 0,1 г катализатора et-W/SiO₂, однократная загрузка 0,1-0,8 мл H₂O₂

На **Рис. 42** приведены данные по влиянию загрузки катализатора et-W/SiO₂ на степень удаления тиафена в присутствии и без пероксида водорода.

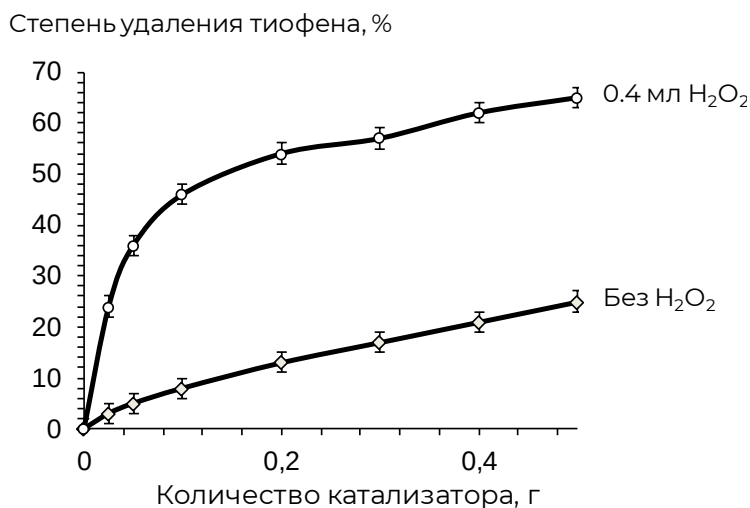


Рисунок 42. Зависимость конверсии тиафена от количества катализатора. Условия: 4 ч, (60°C), 0,01-0,5 г катализатора et-W/SiO₂, в присутствии окислителя – однократная загрузка 0,4 мл H₂O₂

Как видно из графика, в случае холостого опыта без окислителя, с увеличением массы катализатора в реакционной смеси происходит закономерное увеличение степени удаления тиафена за счет адсорбции субстрата мезопористым образцом с достаточно развитой поверхностью (**Табл. 9**). В присутствии пероксида наблюдается резкий экспоненци-

альный рост конверсии в интервале масс катализатора 0.01-0.1 г (до 46%); с последующим увеличением загрузки (0.1-0.5 г) зависимость приобретает линейный характер (схожий с холостым опытом), таким образом происходит замедление темпа роста, что может быть связано с развитием побочного процесса разложения пероксида водорода.

Достаточно низкая конверсия тиюфена даже при длительном протекании реакции является следствием побочного процесса разложения пероксида водорода под действием переходных металлов. Способом снижения расхода H_2O_2 является регулирование кислотности реакционной среды с использованием кислотных центров Бренстеда [356]. Другим способом является дробная загрузка пероксида водорода [277, 357, 358], поэтому окислитель добавляли в реакционную смесь порционно, по 0.2 мл каждые 2 ч. Такой прием основан на том, что порядок реакции каталитического разложения пероксида водорода меняется в зависимости от его начальной концентрации, а порядок основной реакции по окислителю остается неизменным [359, 360]. Вследствие чего, для увеличения эффективности использования H_2O_2 , окислитель необходимо добавлять небольшими порциями, понижая его начальную концентрацию и тем самым замедляя побочный процесс разложения. Как видно из **Рис. 43** данный способ дробной загрузки способствует увеличению конверсии тиюфена, которая достигает 58% при испытании катализатора с высокой активностью (et-W/SiO₂). Влияние такого подхода особенно заметно для образцов с ЦИ, в этих условиях эффективность процесса увеличивается на 20-30%. Следует отметить, что дробная загрузка не оказала влияния на стабильность катализаторов в течение 5 циклов работы.

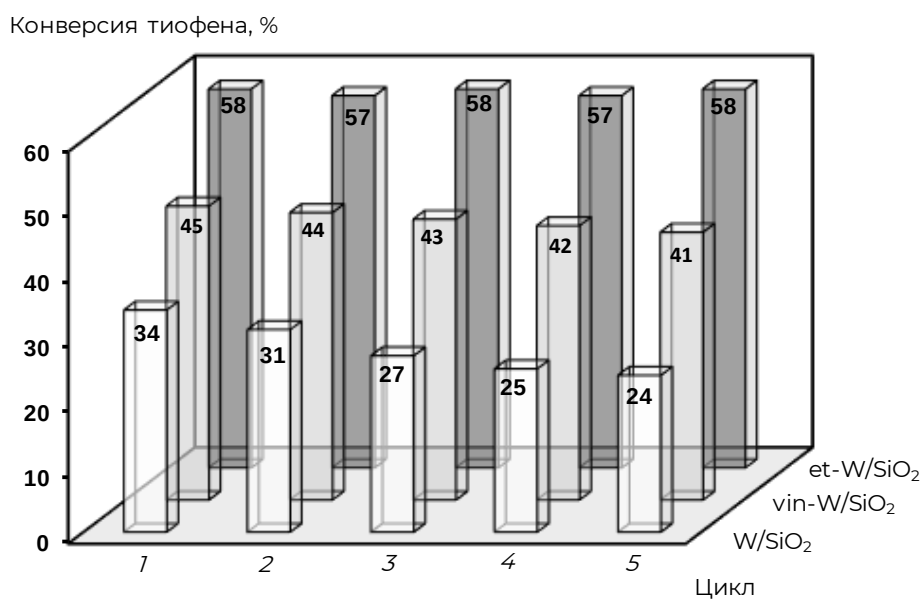


Рисунок 43. Стабильность катализаторов в окислении тиюфена.
Условия: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора, дробная загрузка 0.2+0.2 мл H_2O_2

Несмотря на то, что тиофен является наиболее трудноокисляемым сероорганическим субстратом и служит хорошей моделью для проверки эффективности катализаторов [174, 313, 314, 338, 339], представляло интерес проверить возможность удаления и других соединений, поскольку в нефтяном сырье содержится широкий спектр различных сульфидов и производных тиофена. Поэтому наиболее активный катализатор et-W/SiO_2 протестирован в окислении дибензотиофена и тианизол (Рис. 44). Процесс окисления этих субстратов протекает значительно быстрее, чем тиофена, причем удастся достичь более высокой конверсии – 100% для тианизол за 45 мин и 85% для дибензотиофена за 4 ч. Активность катализатора в отношении сероорганических субстратов уменьшается в ряду: тиофен < дибензотиофен < тианизол. Характер полученной зависимости совпадает с известными данными по катализаторам на основе гетерополикислот и связан с увеличением электронной плотности на атоме серы [170, 219, 225, 317].

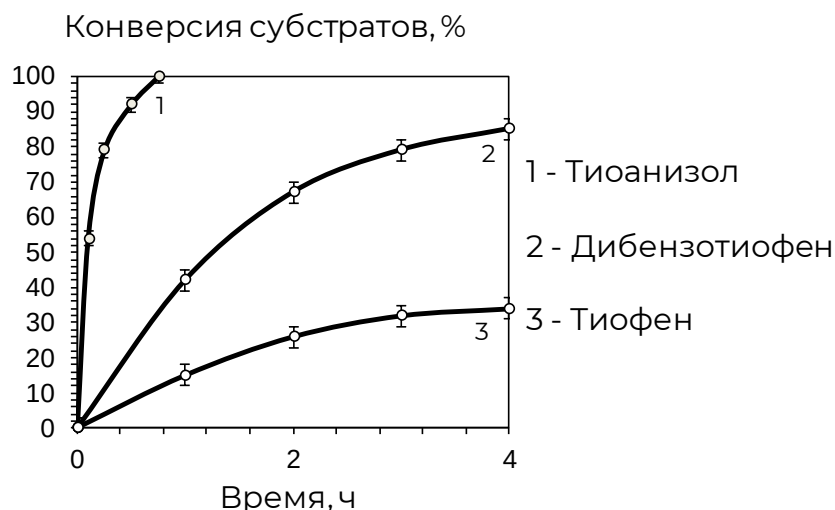


Рисунок 44. Конверсия сероорганических субстратов от времени (тиофен, тианизол, дибензотиофен). Условия: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора et-W/SiO_2 , однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2

Методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии было установлено, что в реакциях на катализаторе et-W/SiO_2 происходит окисление дибензотиофена и тианизол до соответствующих сульфонов. Из литературных источников хорошо известно, что в механизме окисления принимают участие пероксокомплексы, образующиеся в результате взаимодействия гетерополианионов и пероксида водорода [3, 219, 350, 361]. В ходе процесса происходит нуклеофильная атака сероорганического субстрата на пероксокомплекс с образованием продуктов реакции. На основании квантово-химических расчетов и экспериментальных данных, в работах [278, 280], установлена возможность формирования устойчивого комплекса при взаимодействии пероксида водорода и сульфогруппы (SO_3H) четвертичного аммониевого основания. Такая пероксокислота $\text{SO}_2\text{-OOH}$ обладает высокой активностью в

окислении сероорганических соединений. На основании известных данных можно предположить, что высокая активность катализатора et-W/SiO_2 может быть связана с двойной активацией сульфогруппы и аниона гетерополиокислоты (**Рис. 45**), в результате чего происходит активное образование неустойчивых сульфоксидов и сульфонов.

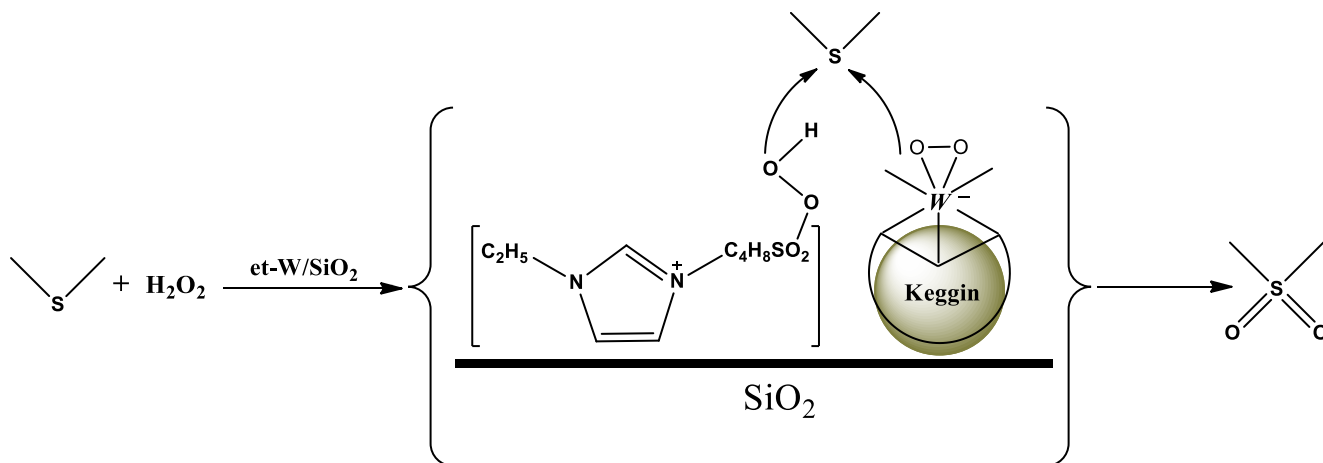


Рисунок 45. Схема двойной активации катализатора et-W/SiO_2 в присутствии пероксида водорода, при окислении тианизол и дибензотиофена

Кроме того, на примере наиболее активного катализатора с ФВК (et-W/SiO_2) показана эффективность (конверсия 100%) применения метода дробной загрузки пероксида водорода для окисления модельных систем, содержащих тианизол или дибензотиофен, с сохранением стабильности на протяжении пяти циклов работы (**Рис. 46**).

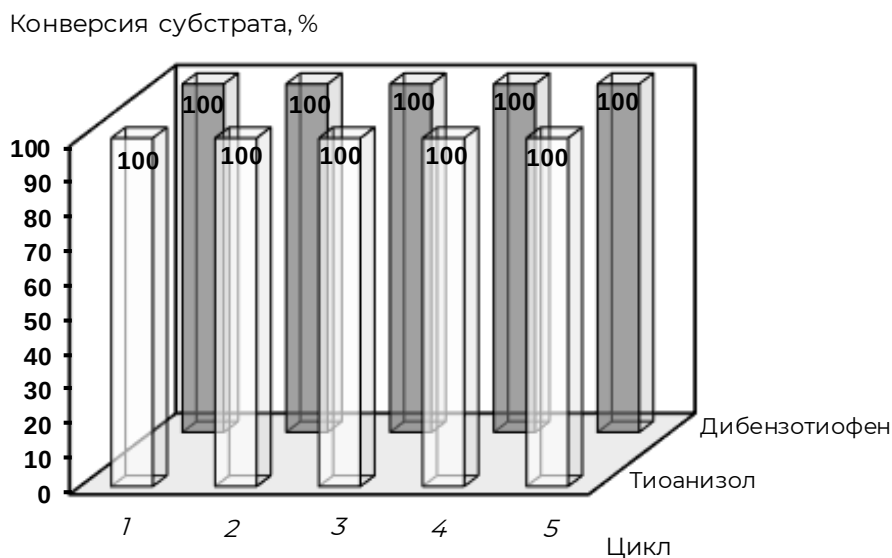


Рисунок 46. Стабильность катализатора et-W/SiO_2 в окислении дибензотиофена (4 ч) и тианизол (45 мин). Условия: 4 ч. 60°C , 0.1 г катализатора, дробная загрузка 0.2+0.2 мл H_2O_2

Результаты десульфуризации дизельной фракции (исходное содержание серы 1080 ppm) представлены на **Рис. 47**. Все катализаторы проявили высокую эффективность при

дробной загрузке пероксида водорода, однако только в присутствии образцов с ЦИ (et-W/SiO₂, vin-W/SiO₂) удалось получить дизельную фракцию с содержанием серы 6 и 7 ppm соответственно. В случае с W/SiO₂, полученный результат оказался ожидаемым, поскольку его активность в отношении модельного субстрата (тиофена) была значительно ниже, чем у образцов с сохранением структуры гетерополианионов. В сравнении со многими известными каталитическими системами в ОДС [210, 221, 362–366], предложенный способ позволяет получать дизельную фракцию, соответствующую международным экологическим стандартам (общее содержание S менее 10 ppm).

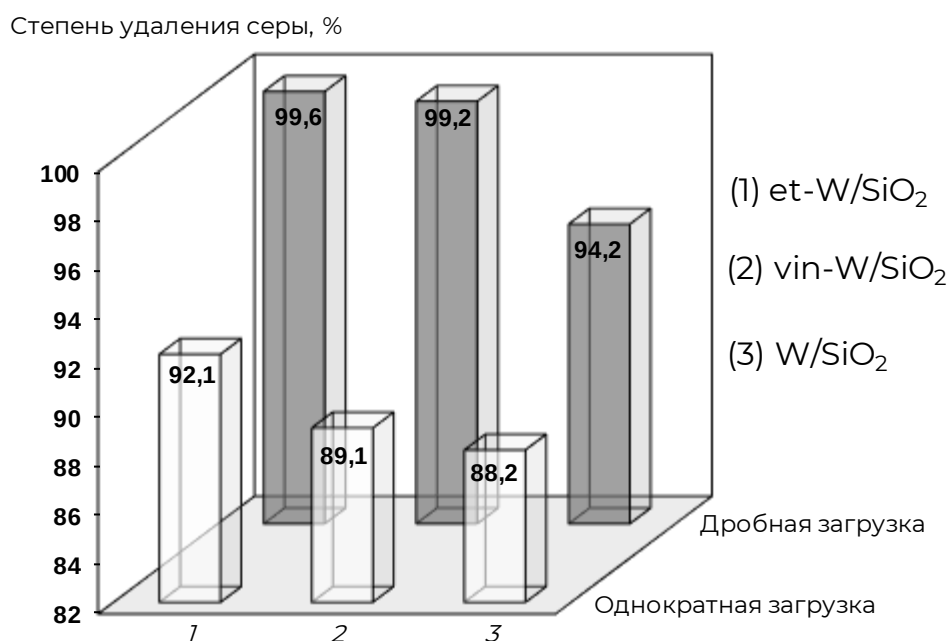


Рисунок 47. ОДС дизельной фракции (1080 ppm) при различной загрузке пероксида водорода. Условия: 4 ч. 60°C, 0.04 г катализатора 0.4+0.4 мл и 0.8 мл H₂O₂

3.2 Катализаторы, полученные методом плазменно-электролитического оксидирования

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимическое формирование оксидных слоев на металлах и сплавах под действием электрических искровых и микродуговых разрядов [367, 368]. Достоинством данного метода является возможность формировать оксидные слои заданного состава путем подбора компонентов электролита; в результате можно получить покрытие, в котором активная фаза находится на внешней поверхности металлического носителя, что обеспечивает механическую стабильность и коррозионную устойчивость в агрессивных средах. Системы на основе ПЭО-слоев, хотя и не обладают разветвленной поверхностью (около $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$), как минеральные носители, но благодаря равномерному распределению активной фазы на внешней поверхности проявляют заметную активность в ряде каталитических процессов: окисление СО [369, 370], дожиг отработанных газов автотранспорта [371] и сажи [372], окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексен [373], окислительное разложение нафталина [374], превращение этанола в этилен [375], превращение метана в синтез-газ [376], фото-каталитическое разложение органических красителей [377, 378], окисление сероорганических компонентов углеводородного сырья [345].

3.2.1 Физико-химические характеристики образцов ПЭО

Результаты этого раздела опубликованы в [381–383]¹⁵. Среди различных образцов ПЭО на титановой подложке, протестированных нами в предварительных испытаниях и отличающихся условиями приготовления и составом активной фазы, для исследования выбраны наиболее активные композиции на основе оксида вольфрама с Zn, Mn или Ni.

¹⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Tarkhanova I.G., **Bryzhin A.A.**, Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedorozov P.M., Rudnev V.S. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // *Surface and Coatings Technology* – 2019. – V. 362 – P.132-140.
2. **Bryzhin A.A.**, Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. Titanium-supported W-containing PEO layers enriched with Mn or Zn in oxidative desulfurization and the zwitterionic liquid effect // *Surface and Coatings Technology* – 2020. – V. 393 – P.125746.
3. **Брыжин А.А.**, Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. Влияние состава оксидных слоев, полученных методом ПЭО, на механизм пероксидного окисления сероорганических соединений // *Кинетика и катализ* – 2020. – Т. 61 - № 2 – С.262-270.

Кроме того, для сравнительного анализа выбран церий-циркониевый оксидный образец, полученный аналогичным способом – такое сочетание металлов широко используется в катализе, в частности, в радикальных окислительных процессах [379, 380].

В **Табл. 11** представлены данные характеризующие структуру ПЭО слоев, а также их фазовый и элементный состав.

Таблица 11. Элементный и фазовый составы ПЭО-покрытий

Обозначение ПЭО-катализатора	Характеристики композита		
	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %	Толщина покрытия, мкм
W	WO ₃ TiO ₂ (анатаз) Na _{0.28} WO ₃	15.8 W 7.4 Ti 74.0 O 0.9 Na	16±1
W+Mn	TiO ₂ (анатаз) WO ₃ MnWO ₄	7.3 Mn 16.8 W 10.3 Ti 65.6 O	4±1
W+Zn	WO ₃ TiO ₂ (анатаз) ZnWO ₄	5.2 Zn 17.7 W 6.4 Ti 65.6 O 4.6 C	27±1
W+Ni	Рентгеноаморфный	4.3 Ni 23.0 W 7.5 Ti 65.2 O	12±1
Ce+Zr	TiO ₂ (анатаз, рутил) ZrTiO ₄ Ti ₂ ZrO ₆	3.0 Ce 14.4 Zr 16.7 Ti 65.9 O	8.8±1

Толщина покрытий составляет 4-27 мкм. По данным РФА на поверхности всех образцов обнаружен титан в различных модификациях (рутил, анатаз). Вольфрамсодержащие образцы представлены оксидом вольфрама (VI) и различными вольфрамидами, обра-

зец W-Ni оказался рентгеноаморфным, что связано с влиянием ацетата никеля на кристаллизацию вольфрама в процессе электрохимической обработки [384]. На поверхности Ce+Zr обнаружены двойные оксиды $ZrTiO_4$ и Ti_2ZrO_6 (шриланкит); присутствие двойных оксидов в составе композиций может положительно влиять на эффективность в катализе [381]. Для представленных вольфрамсодержащих композиций брутто-элементный состав позволяет оценить содержание титана (6.4 - 10.3 ат.%) и вольфрама (15.8 – 23.0 ат.%) в покрытии.

3.2.2 Каталитические свойства образцов ПЭО

Образцы с оксидными покрытиями различного состава, сформированные методом ПЭО (W, W+Zn, W+Mn, W+Ni, Ce+Zr), испытаны в пероксидном окислении наиболее устойчивого к окислению сероорганического субстрата – тиюфена (**Рис. 48**) [174, 313, 314, 339, 340]. Из полученных результатов видно, что композиции, допированные цинком, марганцем или никелем обладают большей активностью, чем аналогичный «монометаллический» W-содержащий образец (**Рис. 48**).

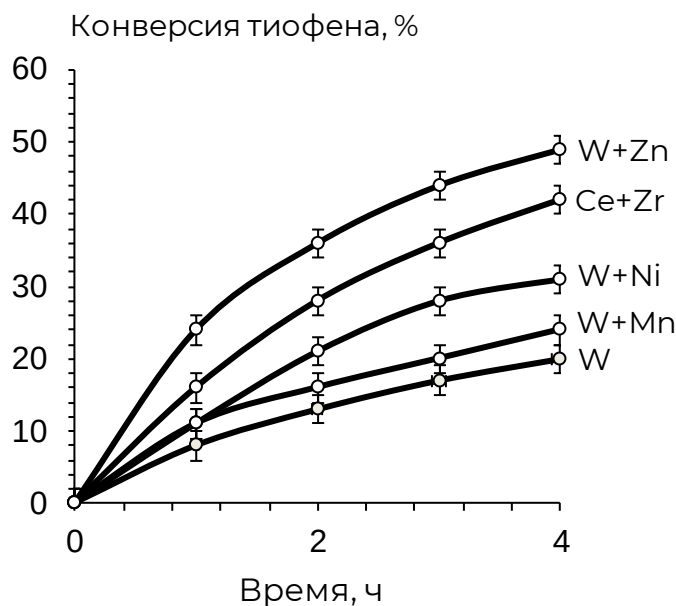


Рисунок 48. Конверсия тиюфена от времени на ПЭО-катализаторах. Условия: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2

Включение металлов позволяет регулировать электронную плотность на ионах вольфрама [385], что способствует повышению электрофильности активного центра – пероксокомплекса, который принимает участие в механизме процесса. Ce+Zr катализатор отличается высокой активностью в отношении тиюфена, что можно объяснить влиянием двойных оксидов ($ZrTiO_4$, Ti_2ZrO_6) в составе образца, а также синергетическим эффектом церия и циркония, поскольку включение циркония в церийсодержащие композиции при-

водит к увеличению подвижности активного кислорода [379], что способствует повышению каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих по радикальному механизму. Как и в случае катализаторов, полученных на основе ФВК, в качестве сравнительной характеристики была использована величина удельной активности, отнесенная к количеству металлов на поверхности; при окислении тиафена значение УА для W+Zn, Ce+Zr, W, W+Mn, W+Ni равняется 6, 8, 2.5, 11, 3 ч⁻¹ соответственно. В реакционной смеси в присутствии оксидных катализаторов не было обнаружено органических продуктов окисления тиафена (методы ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также ГХ/МС). В то же время, образование белого осадка при добавлении хлорида бария указывает на присутствие сульфат аниона. Следует отметить, что исходные титановые пластины (до формирования оксидного слоя методом ПЭО) каталитической активностью не обладали.

Несмотря на высокую удельную активность образца W+Mn, дальнейшие испытания с ним не проводились по причине низкой стабильности (к 4 циклу работы катализатор не проявил активность в отношении тиафена), что может быть вызвано низкой толщиной покрытия (4 мкм) и последовательным смытием активной фазы в процессе тестирования. Поэтому, для исследований были выбраны композиции W+Zn, Ce+Zr.

В связи с тем, что рассмотренные ранее (в разделе 3.1) катализаторы на основе ФВК, от образцов ПЭО (оксиды) отличаются природой активной фазы (гетерополианионы) для возможности сравнения целесообразно проводить все последующие эксперименты с нормировкой на количество катализатора и окислителя. Влияние температуры на конверсию тиафена было определено на примере образцов Ce+Zr и W+Zn. Полученные результаты имеют характер зависимости, схожий с образцами на основе ФВК и подробно описанный в литературе [177, 201, 219, 317, 351–353], поэтому дальнейшие испытания проводились при 60°C, в присутствии 0.4 мл окислителя и 0.1 г катализатора.

Катализаторы Ce+Zr и W+Zn были протестированы в пероксидном окислении дибензотиафена и тианизол (Рис. 49) – типичных представителей сульфидов и серосодержащих гетероциклов дизельного топлива [11, 386]. Как видно из Рис. 49 процесс окисления тианизол протекает значительно быстрее, причем, в присутствии катализатора W+Zn полное превращение происходит через 0.5 ч после начала реакции, Ce+Zr – через 1.5 ч. При окислении дибензотиафена церий-циркониевый катализатор оказался неактивен – такой результат является нетривиальным, поскольку известно, что замещенные тиафены окисляются значительно быстрее незамещенных [174, 219, 350, 361]. С другой стороны, для катализатора W+Zn, активность в отношении сероорганических субстратов увеличивается в ряду: тианизол > дибензотиафен > тиафен. Характер такой зависимости

описан в литературе [170, 219, 225, 317], и его связывают с различиями в величине электронной плотности на атоме серы.

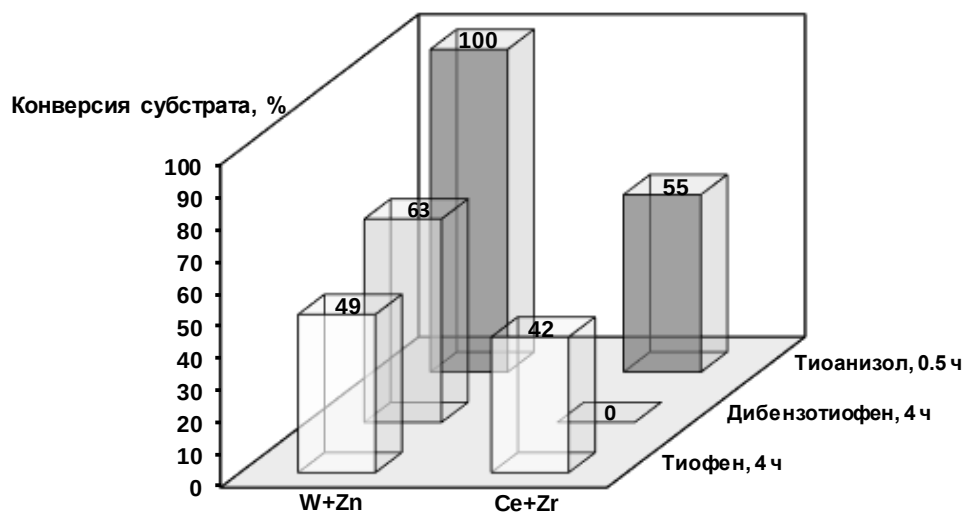


Рисунок 49. Конверсия сероорганических субстратов на ПЭО-катализаторах. Условия: 60°C, 0.1 г катализатора W+Zn или Ce+Zr, 0.4 мл H₂O₂, время реакции с тиаанизолом – 0.5 ч, с тиофеном и дибензотиофеном – 4 ч

В работе методами ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии было установлено, что выбор ПЭО-системы влияет на скорость превращения промежуточных продуктов окисления дибензотиофена и тиаанизола, что может быть связано с различиями в механизме окисления; на катализаторе W+Zn происходит образование соответствующих сульфонов, на Ce+Zr – помимо сульфона, в реакционной смеси также присутствует сульфоксид тиаанизола.

Различие в активности катализаторов, возможно, связано с природой механизма процесса окислительного обессеривания [387–389], зависящего от их состава. В окислении сероорганических субстратов могут принимать участие пероксокомплексы, образованные путем взаимодействия оксидов металлов (V, W, Mo) с пероксидом водорода [351, 361, 390]. С другой стороны, при использовании катализаторов на основе оксидов Cu, Fe, Ce и Ce+Zr может быть реализован радикальный механизм процесса окисления без образования пероксокомплексов [379, 380, 391–393]. Для изучения окислительных процессов, протекающих на разных катализаторах, в работе применен метод радикального ингибирования с широко используемыми радикальными акцепторами – изопропанол для OH[•] [392, 394–396] и бензохинон для O₂^{•-} [391, 392, 397, 398].

Как видно из **Рис. 50**, при окислении тиаанизола и тиофена на катализаторе Ce+Zr в присутствии радикальных ингибиторов происходит замедление процесса, причем влияние в большей степени оказывает бензохинон, что согласуется с литературными данными [399]. Гидроксильный радикал и супероксид ион могут образовываться в реакциях, анало-

гичных реакциям Фентона-Габера-Вейса, причем для каталитических систем на основе оксидов Ce/Zr подобные результаты для различных процессов описываются в ряде работ [379, 380, 400], где механизм имеет радикальную природу и соответствует схеме на **Рис. 51**; супероксид-ион, образующийся в реакционной системе, восстанавливает Ce^{4+} , а гидроксильный радикал присоединяется к молекуле тиафена вызывая дальнейшие превращения. Реакция с тианизолом может развиваться аналогично.

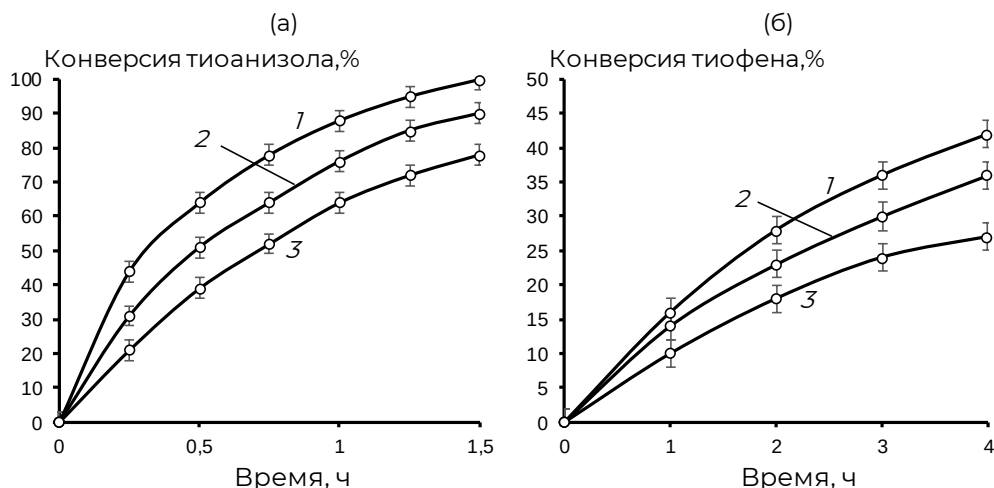


Рисунок 50. Влияние на процесс окисления тиаанизолола (а) и тиафена (б) радикальных ингибиторов: 1 – в отсутствие ингибитора, 2 – изопропанола, 3 – бензохинона. Содержание субстрата – 1 масс. % в изеооктане. Условия: 60°C, 0.1 г катализатора Ce+Zr, однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2 , [субстрат] : [ингибитор] = 1

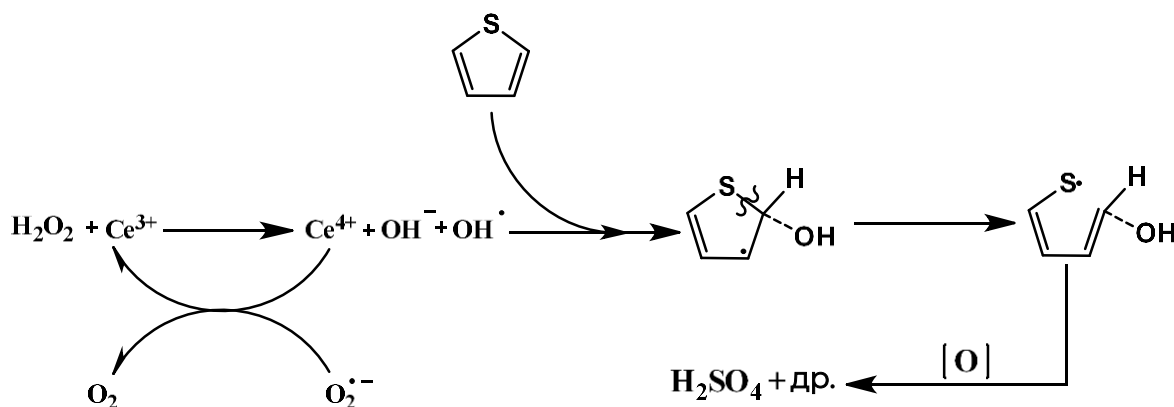


Рисунок 51. Схема окисления тиафена по механизму Фентона-Габера-Вейса

Альтернативный путь развития каталитического цикла может быть связан с отрывом атома водорода, который происходит за счет двух радикальных частиц. В работе [401], проведены расчеты, согласно которым взаимодействие радикалов с молекулой тиафена протекает по соседнему с атомом серы атому углерода. Для такого взаимодействия, вероятно, в случае дибензотиафена возникают стерические затруднения, что приводит к торможению радикального процесса на церий-циркониевом катализаторе (**Рис. 49**).

Добавление радикальных ингибиторов к системе с катализатором на основе оксидов W, Zn не привело к значительному изменению активности (**Рис. 52**). В данном случае супероксид-ионы и гидроксильные радикалы не принимают участие в окислительном процессе. Известно, что в механизм процесса могут быть вовлечены пероксокомплексы, образующиеся в результате взаимодействия пероксида водорода и производных вольфрама (**Рис. 53**). Затем происходит нуклеофильная атака сероорганического субстрата на пероксокомплекс с дальнейшим образованием продуктов процесса – преимущественно сульфонов [219, 361, 362].

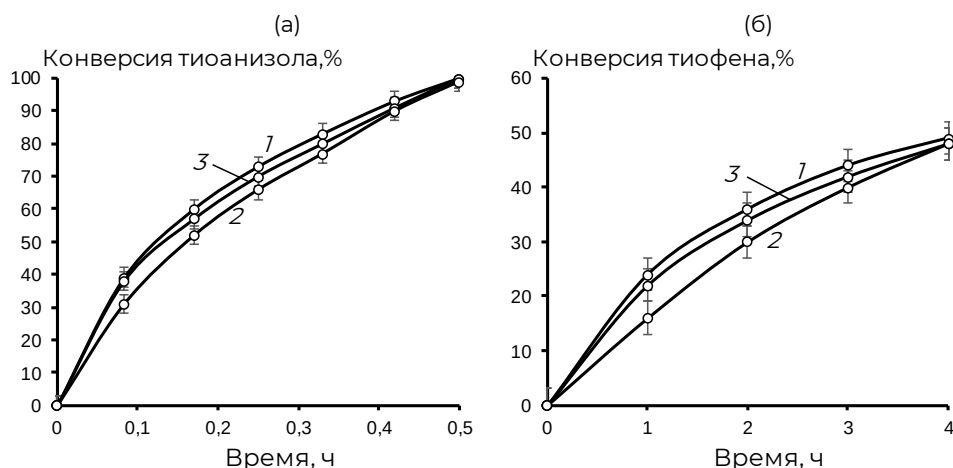


Рисунок 52. Влияние на процесс окисления тиаанизола (а) и тиафена (б) радикальных ингибиторов: 1 – в отсутствие ингибитора, 2 – изопропанола, 3 – бензохинона. Содержание субстрата – 1 масс. % в изооктане. Условия: 60°C, 0.1 г катализатора W+Zn, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂, [субстрат] : [ингибитор] = 1

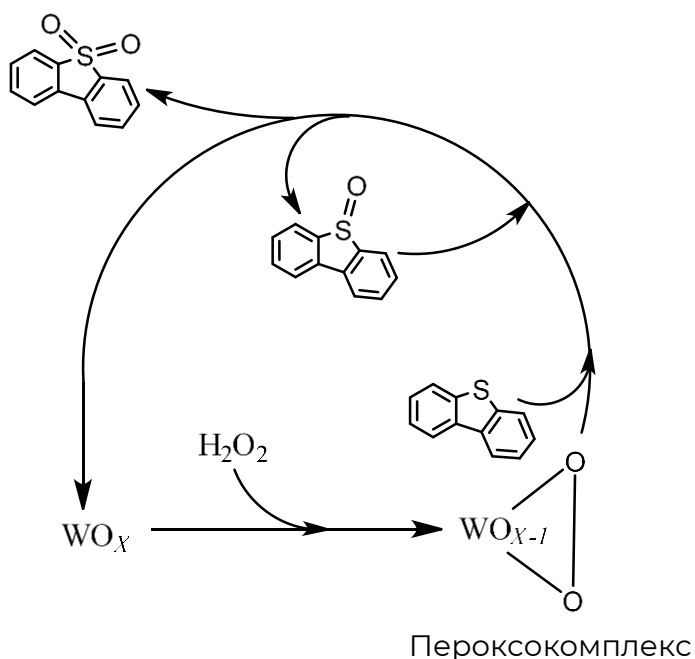


Рисунок 53. Схема образования пероксокомплексов и их участие в окислении дибензотиофена

Таким образом, различную активность в отношении дибензотиофена можно объяснить двумя типами механизмов на катализаторах ПЭО. При этом, радикальный процесс окисления на церий-циркониевых катализаторах протекает гораздо медленнее, чем нуклеофильное замещение через образование пероксокомплексов в случае W+Zn систем.

Как упоминалось ранее, основным продуктом превращения тиофена на катализаторе Ce+Zr является серная кислота (**Рис. 51**). Известно, что присутствие кислот в реакционной смеси способствует увеличению конверсии сероорганических субстратов [177, 346, 349, 402, 403], поэтому было проведено совместное окисление бинарной смеси тиофена и дибензотиофена (масс. соотношение 1:1) на церий-циркониевом катализаторе (**Рис. 54**). В результате чего было установлено, что образующаяся при окислении тиофена *in situ* кислота ускоряет процесс окисления дибензотиофена, причем его конверсия увеличивается до 35% с образованием соответствующего сульфона в качестве продукта процесса (конверсия тиофена при совместном окислении составляет 45%).

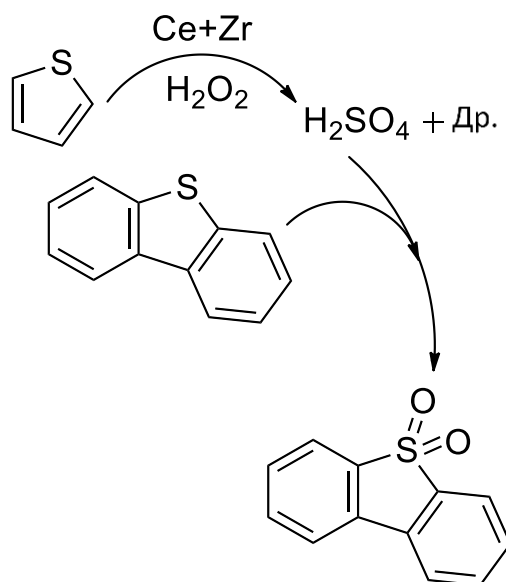


Рисунок 54. Схема совместного окисления бинарной смеси тиофен-дибензотиофен в присутствии катализатора Ce+Zr

3.2.3 Влияние ЦИ на каталитические свойства образцов ПЭО

Каталитические образцы ПЭО ($Ce+Zr$ и $W+Zn$), наиболее эффективные в окислении тиофена, использовали для получения гибридных композиций путем формирования слоя цвиттер-ионного соединения на поверхности. Для обработки катализаторов ПЭО выбран 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат, благодаря его положительному влиянию на активность композиций с ФВК и стабильность гетерополианионов (пункт 3.1). Согласно предварительным экспериментам, 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат не обладает каталитической активностью в окислении тиофена и дибензотиофена (**Табл. 12**). Изменение

концентрации СС, по-видимому, происходит за счет экстракции из реакционной смеси, такой эффект известен для схожего типа цвиттер-ионных соединений [4].

Таблица 12. Степень удаления серы в присутствии 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната

Время	Степень удаления сероорганических субстратов, %			
	Тиофен		Дибензотиофен	
	0.1 г ЦИ	0.1 г ЦИ + 0.4 мл H ₂ O ₂	0.1 г ЦИ	0.1 г ЦИ + 0.4 мл H ₂ O ₂
4 ч	35%	36%	38%	40%

После обработки ЦИ произошло заметное увеличение степени удаления СС вместе с повышением стабильности композиций, по сравнению с исходными образцами ПЭО (Табл. 13). Поскольку исходный образец (Се+Zr) не обладал каталитической активностью по отношению к дибензотиофену, эксперименты по окислению данного субстрата не проводились в присутствии Се+Zr с ЦИ.

Таблица 13. Степень удаления дибензотиофена (4 ч), тиофена (4 ч) или тиаоанизола (1 ч) в последовательных циклах пероксидного окисления. 1 масс.% субстрата в изооктане. Условия: 60°C, 0.1 г катализатора (ПЭО или ПЭО с ЦИ), однократная загрузка 0.4 мл 50 % H₂O₂

Катализатор (Субстрат)	1 ЦИКЛ	2 ЦИКЛ	3 ЦИКЛ	4 ЦИКЛ	5 ЦИКЛ
W+Zn (Тиаоанизол)	100%	100%	100%	100%	100%
W+Zn с ЦИ (Тиаоанизол)	100%	100%	100%	100%	100%
W+Zn (Дибензотиофен)	63%	63%	62%	58%	54%
W+Zn с ЦИ (Дибензотиофен)	<u>92%</u>	<u>92%</u>	<u>91%</u>	<u>90%</u>	<u>89%</u>
W+Zn (Тиофен)	49%	48%	45%	41%	39%
W+Zn с ЦИ (Тиофен)	<u>82%</u>	<u>83%</u>	<u>83%</u>	<u>82%</u>	<u>81%</u>
Се+Zr (Тиаоанизол)	76%	75%	76%	75%	74%
Се+Zr с ЦИ (Тиаоанизол)	<u>89%</u>	<u>90%</u>	<u>90%</u>	<u>88%</u>	<u>88%</u>
Се+Zr (Тиофен)	44%	43%	41%	39%	37%
Се+Zr с ЦИ (Тиофен)	<u>76%</u>	<u>77%</u>	<u>77%</u>	<u>78%</u>	<u>77%</u>

Для увеличения глубины протекания процесса десульфуризации был использован способ дробной загрузки окислителя – порционно добавляя H₂O₂ по 0.2 мл каждые 2 ч. В результате удалось повысить степень удаления сероорганических соединений (тиофен, тиаоанизол, дибензотиофен) на 15-35% (Табл. 14). Кроме того, способ дробной загрузки не повлиял на стабильность всех каталитических композиций (ПЭО и ПЭО с ЦИ).

Таблица 14. Степень удаления серосодержащих соединений (%) при дробной загрузке 0.2+0.2 мл H₂O₂., 0.1 г. катализатора (ПЭО или ПЭО с ЦИ), 60°C, тиофен и дибензотиофен – 4 ч, тианизол – 25 мин. Содержание субстрата – 1 масс.% в изооктане

Субстрат	Катализатор			
	Ce+Zr	Ce+Zr с ЦИ	W+Zn	W+Zn с ЦИ
Тианизол	100	100	100	100
Тиофен	67	89	72	93
Дибензотиофен	-	-	84	98

Заметное увеличение степени удаления тиофена после обработки катализаторов цвиттер-ионным соединением можно также объяснить образованием протонированной формы ЦИ in situ в результате взаимодействия 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната с основным продуктом окисления тиофена – серной кислотой. Как известно, при взаимодействии пероксида водорода и сульфогруппы (SO₃H) четвертичного аммониевого основания существует возможность формирования устойчивого соединения (пероксокислоты) SO₂-OOH, которое обладает высокой активностью в окислении сероорганических соединений [278, 280]. Для подтверждения такого эффекта получено соединение на основе 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и серной кислоты. ИК-спектр протонированной формы ЦИ в области 1700-800 см⁻¹ приведен на **Рис. 55**.

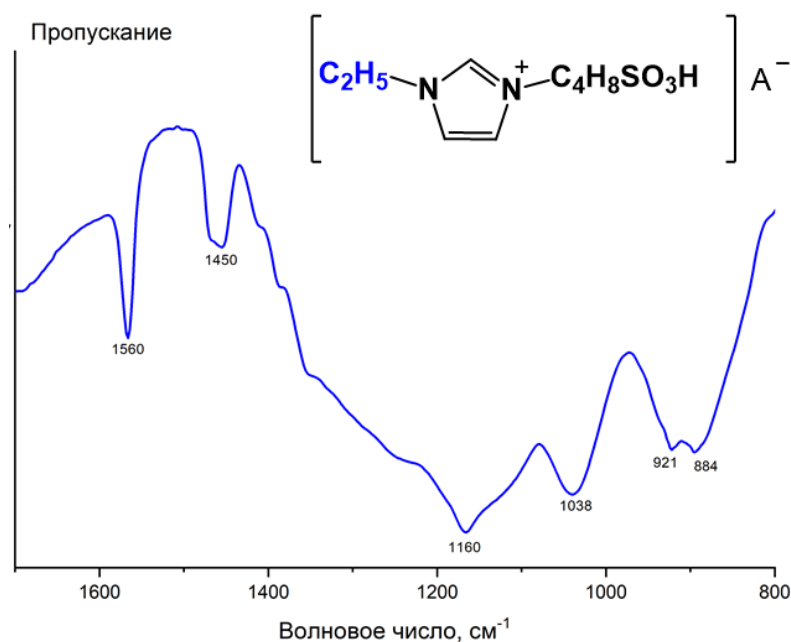


Рисунок 55. ИК-спектр протонированной формы ЦИ на основе 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната с серной кислотой (A⁻ - анион серной кислоты)

Согласно литературным данным [315] полоса при 884 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям S-OH группы SO₃H. Кроме того наблюдается полоса при 921 см⁻¹,

которую можно отнести к валентным колебаниям сульфат-анионов [404]. В области 1600-1500 см^{-1} полосы относятся к валентным колебаниям имидазольного кольца. Полосы при 1173-1165 см^{-1} в ИК спектрах обоих образцов могут относиться и к $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{C})$ и $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{N})$ деформационным колебаниям в гетероциклах, а также к валентным колебаниям S-O и S=O сульфогруппы (1160-1170 и 1350-1380 см^{-1}). Таким образом, результаты исследования методом ИК-спектроскопии подтверждают образование протонированного серной кислотой цвиттер-ионного соединения.

Полученное соединение (протонированная форма ЦИ) было испытано в качестве катализатора окисления при стандартных условиях: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2 , 1 масс.% субстрата в изооктане. В результате эксперимента было установлено, что степень удаления тиофена составила 51%, что примерно на 15% выше величины, полученной при использовании исходного ЦИ (Табл. 12). Таким образом, одним из факторов, благодаря которому может происходить увеличение степени удаления тиофена, более существенное по сравнению с другими субстратами, может быть формирование протонированной формы 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната *in situ*, с последующим образованием активной формы с пероксидом водорода.

Катализаторы ПЭО (Ce+Zr и W+Zn), а также полученные на их основе композиции с ЦИ, проявили высокую эффективность (Рис. 56) в обессеривании дизельной фракции (исходное содержание серы 1080 ppm). Однако, только в присутствии образцов, предварительно обработанных 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом, при дробной загрузке окислителя удалось получить дизельную фракцию с содержанием серы менее 10 ppm.

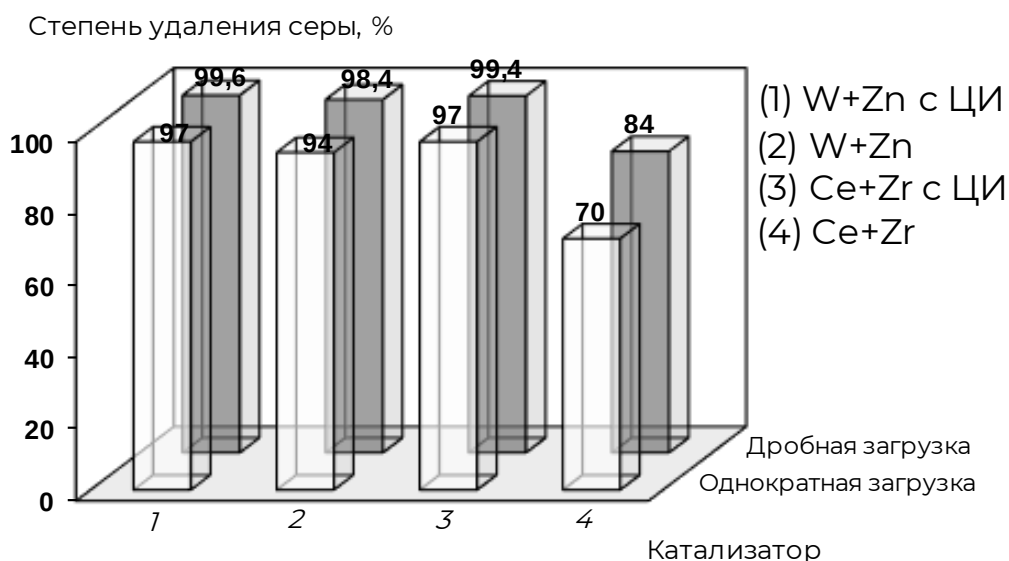


Рисунок 56. ОДС дизельной фракции (1080 ppm) при различной загрузке пероксида водорода 0.4+0.4 и 0.8 мл, 60°C, 0.04 г катализатор (ПЭО или ПЭО с ЦИ)

Таким образом, обработка катализаторов ПЭО цвиттер-ионным соединением 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом способствовала повышению степени удаления сероорганических субстратов, а при дробной загрузке окислителя удалось получить дизельную фракцию, соответствующую международным экологическим стандартам.

3.2.4 Эволюция катализаторов ПЭО в ходе окисления

На **Рис. 57** и **Рис. 58** показана морфология поверхности исходных биметаллических образцов ПЭО (Ce+Zr и W+Zn), а также композиций с ЦИ (Ce+Zr с ЦИ и Zn+W с ЦИ). При формировании слоя 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната происходит образование крупных агломератов частиц цвиттер-ионного соединения, что отчетливо видно при сравнении W+Zn и W+Zn с ЦИ на (**Рис. 58 а, б**). В результате испытания стабильности композиций ПЭО в пяти последовательных циклах окисления тиафена происходит травление образцов с уменьшением массы (порядка 15%) и изменением структуры поверхности (**Рис. 57 в и Рис. 58 в**), что негативно влияет на конверсию исследуемого субстрата (**Табл. 13**). Такое травление может быть следствием действия серной кислоты, образующейся в ходе реакции окисления тиафена.

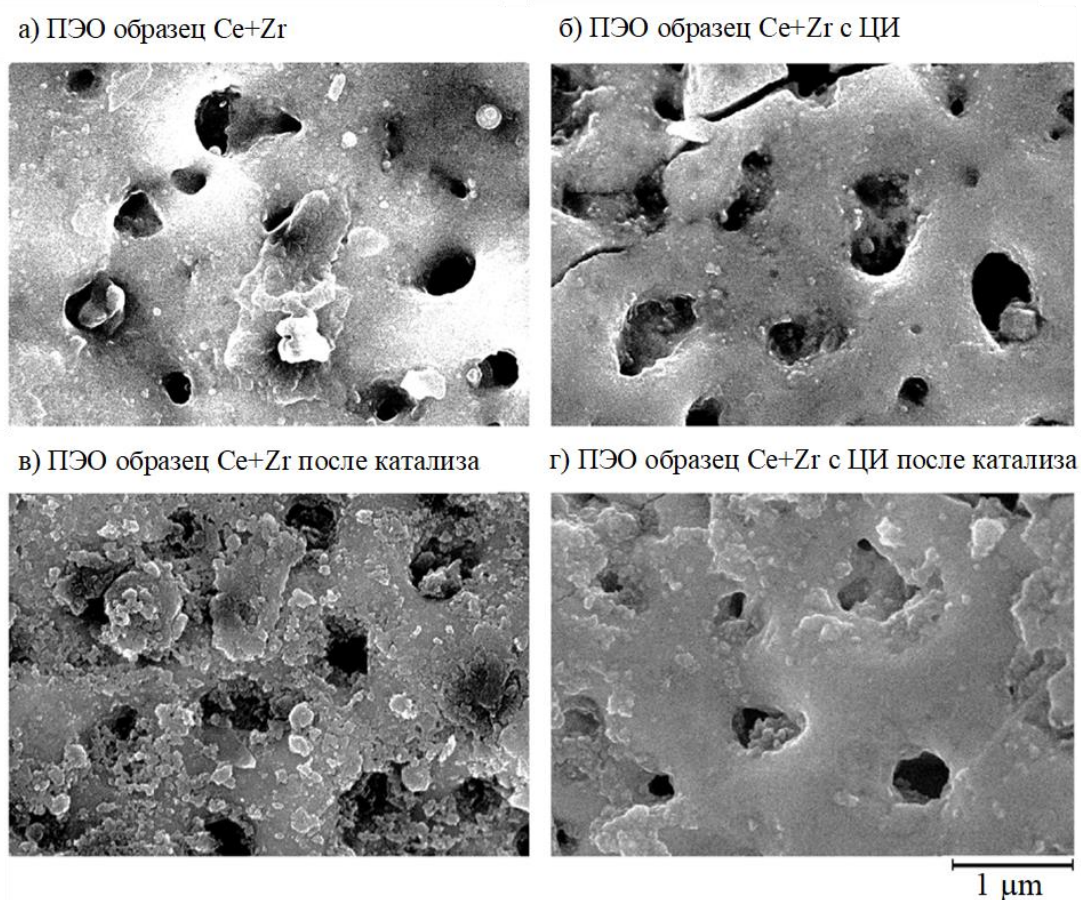


Рисунок 57. СЭМ изображения образца Ce+Zr (а) до и (в) после 5 циклов окисления тиафена; СЭМ изображения образца Ce+Zr с ЦИ (б) до и (г) после 5 циклов окисления тиафена

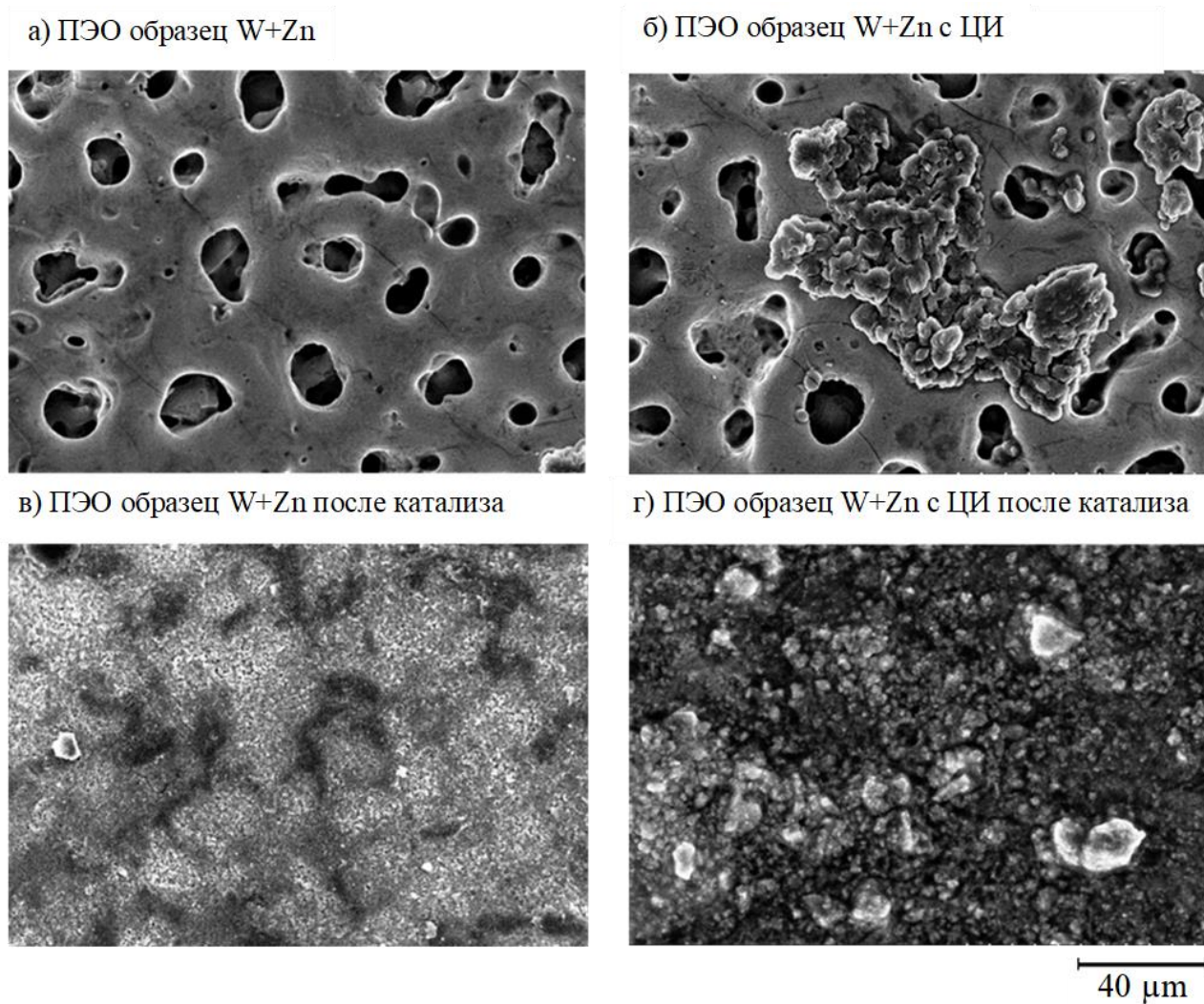


Рисунок 58. СЭМ изображения образца W+Zn (а) до и (в) после 5 циклов окисления тиюфена; СЭМ изображения образца W+Zn с ЦИ (б) до и (г) после 5 циклов окисления тиюфена

Предварительная обработка цвиттер-ионным соединением способствует не только повышению степени удаления серы, но и стабильности каталитических композиций (Табл. 13). Следует отметить, что элементный состав внешнего слоя (Табл. 15) образца Се+Zr с ЦИ изменился незначительно, напротив, на поверхности W+Zn с ЦИ произошло резкое снижение содержания Zn – такой эффект не оказал существенного влияния на стабильность образца; таким образом можно предположить, что основной вклад в активность всей композиции вносит W. Кроме того, смешанные катализаторы были протестированы в последовательном окислении дибензотиофена и тиюанизола (Табл. 13) – в данном случае потеря массы Се+Zr и W+Zn составила не более 3%, а снижение конверсии субстратов за пять циклов работы не более 14%. Образцы с нанесенной ЦИ проявили повышенную стабильность и активность в окислении всех субстратов (Рис. 57 и 58, Табл. 13 и 15).

Таблица 15. Влияние цвиттер-ионного соединения и каталитических испытаний на состав внешнего слоя катализаторов, элементный состав ат. %

Ce+Zr	Ce+Zr (после катализа)	W+Zn	W+Zn (после катализа)
3.0 Ce	1.7 Ce	5.2 Zn	0.2 Zn
14.4 Zr	6.5 Zr	17.7 W	1.9 W
16.7 Ti	21.3 Ti	6.4 Ti	32.2 Ti
65.9 O	53.1 O	65.6 O	53.9 O
Ce+Zr с ЦИ	Ce+Zr с ЦИ (после катализа)	W+Zn с ЦИ	W+Zn с ЦИ (после катализа)
2.8 Ce	2.39 Ce	6.3 W	7.2 W
8.29 Zr	7.3 Zr	2 Zn	0.1 Zn
26.27 Ti	20.99 Ti	3.5 Ti	16 Ti
58.77 O	52.99 O	38.3 O	44.1 O

Таким образом, формирование слоя ЦИ способствует увеличению степени удаления сероорганических субстратов и стабильности катализатора. Повышение устойчивости к действию реакционной среды особенно важно для тиофена, т.к. основным продуктом его превращения является серная кислота. Действительно, при сравнении изображений и состава поверхности образцов видно, что в отсутствие цвиттер-ионного соединения происходит существенное изменение поверхности и частичный смыв металлического покрытия.

3.3 Катализаторы, полученные методом лазерного электродиспергирования

Метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) основан на процессе абляции металлической мишени под воздействием мощного импульсно-периодического лазера. Для создания наноструктурированных металлических покрытий выбирают режим облучения мишени, в котором плазма лазерного факела сохраняет температуру электронов 20-30 эВ в течение не менее 40 нс. В плазме с такой температурой жидкие капли металла заряжаются до предела Рэлея [405] и начинают делиться вследствие развития капиллярной неустойчивости. В результате образуются микрокапли, которые дробятся до наночастиц, формирующих каталитически активный слой на поверхности носителя. К достоинствам метода можно отнести возможность получения композиций, в которых моно- и биметаллические частицы строго фиксированного размера равномерно распределены по внешней поверхности носителя [406, 407]. В результате такие катализаторы активны в ряде процессов: гидрохлорирование хлорбензола [312, 408, 409], окисление СО [410]. Для каталитической окислительной десульфуризации нами выбраны образцы на основе вольфрама, поскольку, как показано выше, производные этого металла в виде гетерополисоединений на силикагеле и оксидных слоях, полученных методом ПЭО, оказались активными в указанном процессе.

3.3.1 Физико-химические характеристики образцов ЛЭД

Результаты этого раздела опубликованы в [411–413]¹⁶. Изучение физико-химических характеристик, полученных образцов ЛЭД, проводили с помощью набора современных методов исследования.

¹⁶ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Брыжин А.А.**, Тарханова И.Г., Маслаков К.И., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гантман М.Г., Ростовщикова Т.Н. Наноструктурированные NiMo- и NiW-катализаторы окисления тиюфена, полученные методом лазерного электродиспергирования // Журнал физической химии – 2019. Т. 93 – № 10 – С.1575-1583.
2. **Bryzhin A.A.**, Golubina E. V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodipersion: Structure and Activity in Redox Reactions // ChemCatChem – 2020. – V. 12 – № 17 – P.4396–4405.
3. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., **Брыжин А.А.**, Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы // Журнал физической химии – 2021. Т. 95 – № 3 – С.348-373.

ПЭМ изображения всех монометаллических образцов (**Рис. 59**) показывают отсутствие высококонтрастных частиц, которые можно было бы отнести к никелю или вольфраму в металлическом состоянии. Наличие частиц с разным межплоскостным расстоянием, не относящимся к фазе алюминия, косвенно подтверждает окисленное состояние металлов на поверхности монометаллических образцов ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$), которые трудно различить на оксиде алюминия. Например, домены с межплоскостным расстоянием 0.21 нм, что соответствует NiO (200), присутствуют на ПЭМ изображениях $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**Рис. 59 а**). Наличие тяжелых металлов четко видно на изображениях ПЭМ ВР в режиме темного поля – в форме ярких полей, контрастирующих с серыми участками оксида алюминия (**Рис. 59 б, в**).

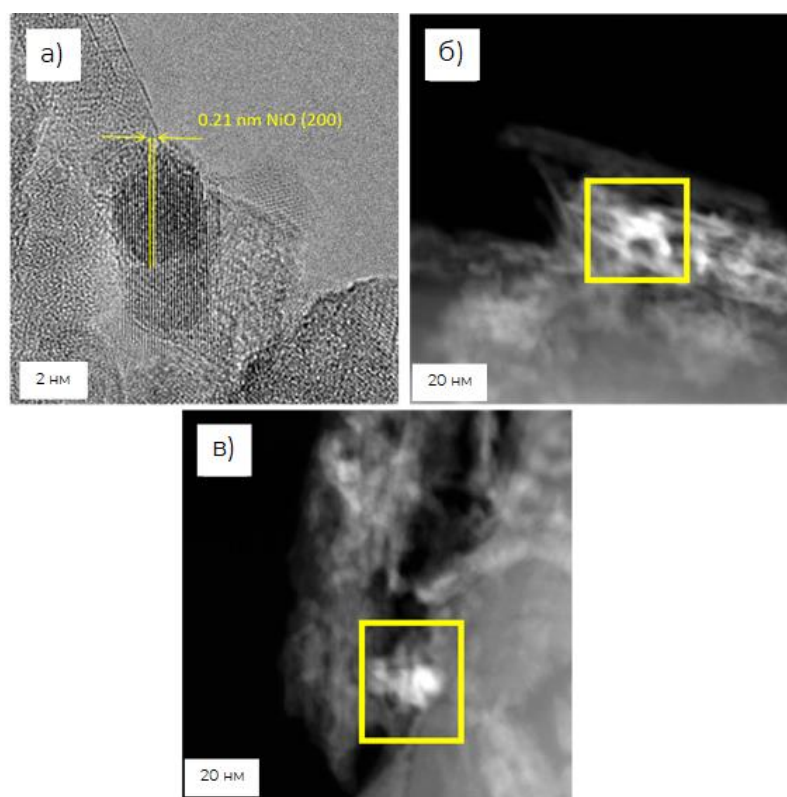


Рисунок 59. ПЭМ изображение $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и ПЭМ ВР в режиме темного поля $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б), $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в) с общим содержанием металла 0.005 масс. %. Возможные локализации Ni , W выделены квадратными рамками

В отличие от монометаллических образцов, темные частицы размером 4–7 нм наблюдали на ПЭМ изображении $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**Рис. 60**). Сильный контраст этих частиц по сравнению с алюминием свидетельствует о том, что они могут содержать фракцию неокисленных металлов (Ni и W). Согласно данным ПЭМ и ПЭМ ВР в режиме темного поля, (**Рис. 59 и 60**) оба металла в биметаллических образцах равномерно распределены на носителе. Места локализации частиц Ni/W полностью совпадали и на других проанализированных участках поверхности образцов.

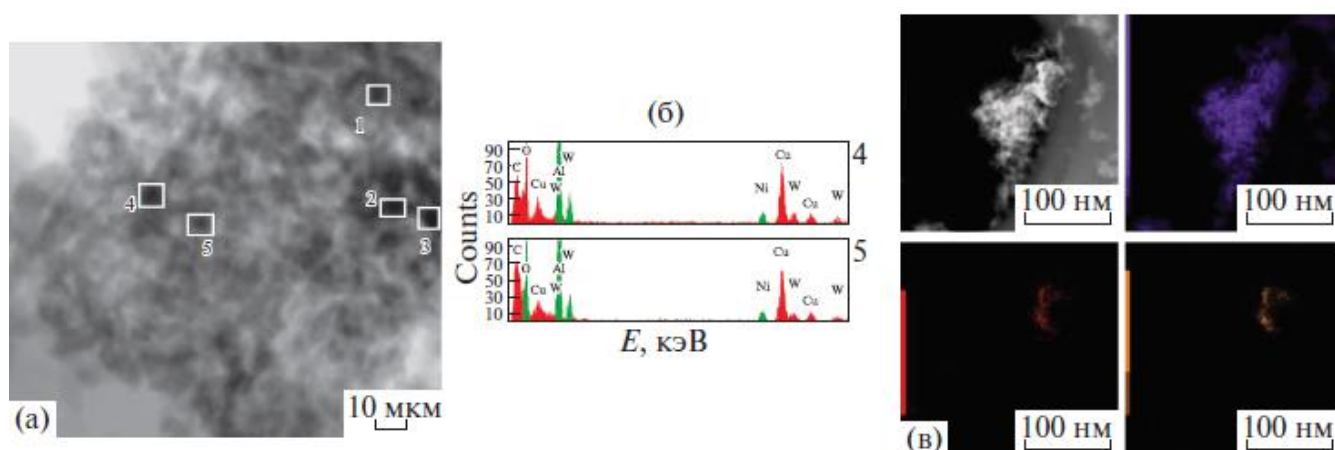


Рисунок 60. ПЭМ/ЭДА- изображение (места локализации фаз Ni и W по данным ЭДА отмечены квадратами), примеры интегральных спектров ЭДА для выбранных точек и картирование поверхности образца NiW/Al₂O₃

В **Табл. 16** приведены количественные данные по составу выбранных участков поверхности образца NiW/Al₂O₃ (**Рис. 60**).

Таблица 16. Распределение элементов на поверхности образца NiW/Al₂O₃ по данным ПЭМ/ЭДА

Точка*	O, ат.%	Al, ат.%	Ni, ат.%	W, ат.%
1	46.2	36.1	10.4	7.3
2	35.7	36.2	16.8	11.2
3	57.4	32.6	5.4	4.6
4	56.3	38.5	2.3	2.9
5	53.0	42.9	2.0	2.1
Среднее, ат.%			7.4	5.6
Среднее соотношение (ат.%) Ni/W				1.32

С другой стороны, результаты исследования поверхности NiW/Al₂O₃ методом СЭМ-ЭДА показывают (**Рис. 61**), что Ni/W (ат.%) = 1 и совпадает с исходным соотношением компонентов смеси порошков, которые использовали для синтеза гетерогенного образца. Некоторое расхождение полученных результатов может быть связано с небольшой выборкой областей для исследования методом ПЭМ/ЭДА.

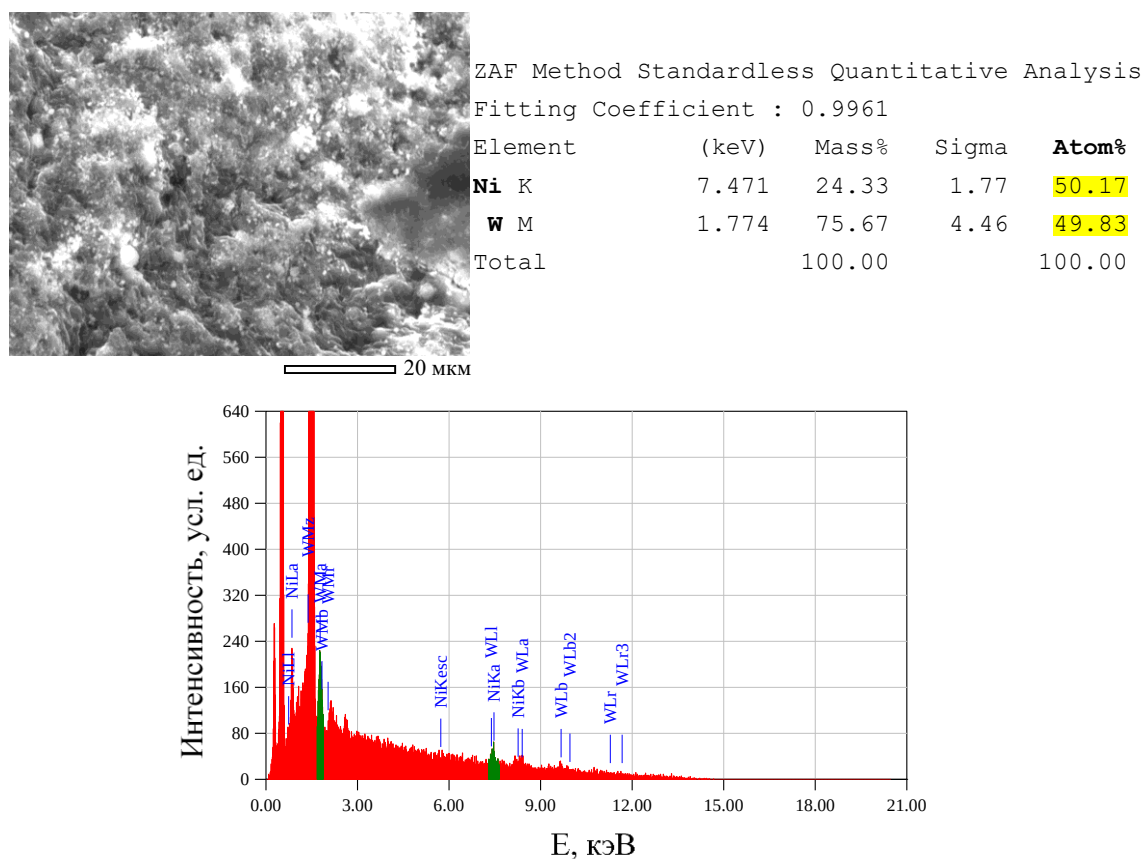


Рисунок 61. СЭМ- изображение и спектр СЭМ-ЭДА образца NiW/Al₂O₃

Даже при низких содержаниях металлов создается высокая плотность активных частиц на внешней поверхности носителя, что является отличительной особенностью метода ЛЭД, в результате чего образцы удастся анализировать методом РФЭС, но только используя целые гранулы катализатора без предварительного измельчения.

Результаты РФЭС исследования моно и биметаллических катализаторов приведены на **Рис. 62** и в **Табл. 17**.

Таблица 17. Содержание компонентов Ni2p_{3/2} и W4f_{7/2} (%) в спектрах РФЭС моно и биметаллических катализаторов ЛЭД

Катализатор	Общее содержание металла, масс.% (соотношение металлов по РФЭС)	Ni		W		
		Ni ⁰ (852.6)	Ni ²⁺ (855.9)	W ⁰ (31.1)	W ⁴⁺ (33.6)	W ⁶⁺ (35.5)
Ni/Al ₂ O ₃	0.005 (Ni/Al = 0.35)	-	100	—	—	—
W/Al ₂ O ₃	0.005 (W/Al = 0.10)	—	—	-	23	77
NiW/Al ₂ O ₃	0.007 (Ni/W = 1)	28	72	28	12	60

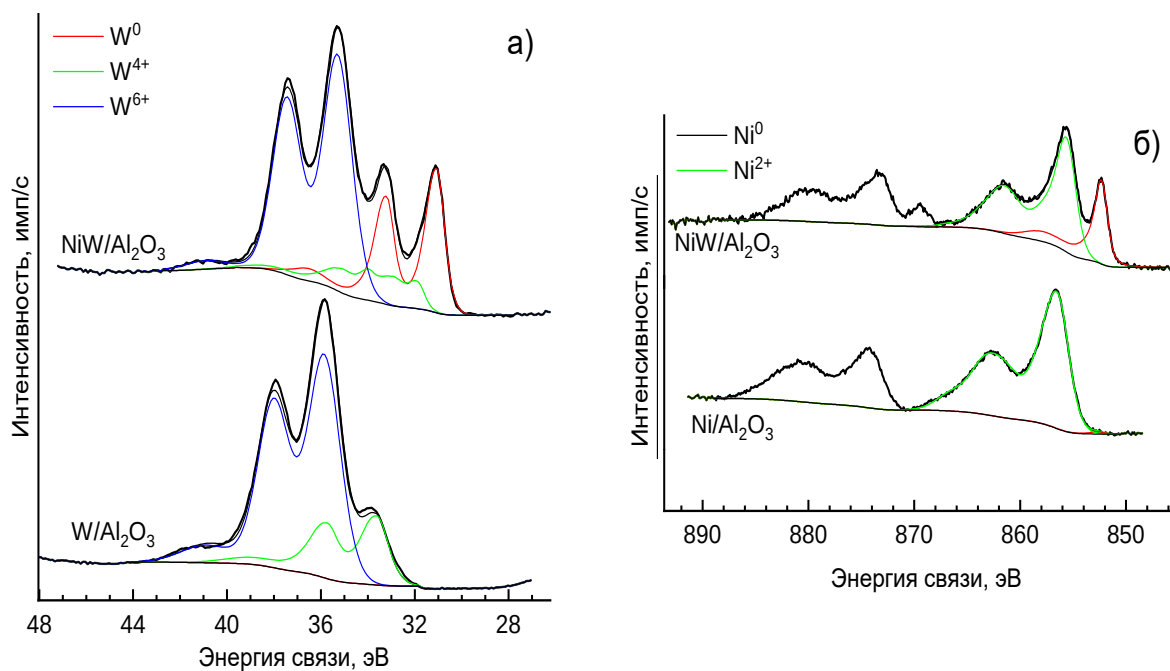


Рисунок 62. РФЭС спектры W4f (а) и Ni2р (б) моно и биметаллических катализаторов

При соотнесении спектров W4f с [414, 415] установлено, что на поверхности носителя присутствуют различные виды частиц (Me^0 , Me^{4+} , и Me^{6+}), причем для полученных моно- и биметаллических катализаторов их количество (%) отличается. Согласно **Табл. 17**, в монометаллическом образце W/Al_2O_3 наблюдаются частицы металла только в окисленном состоянии (W^{4+} , W^{6+}), а на поверхности биметаллического образца частицы металла присутствуют во всех трех состояниях (Me^0 , Me^{4+} и Me^{6+}), что подтверждает результаты, полученные методом ПЭМ. Доля W^0 на поверхности биметаллического катализатора NiW/Al_2O_3 достигает 28 ат.%. Таким образом, отличительной особенностью биметаллического катализатора является наличие различных окисленных состояний Ni и W, в том числе нульвалентных. Появление восстановленных металлических частиц в биметаллических образцах может быть связано с интерметаллическим взаимодействием [416], которое препятствует окислению обоих металлов в кислородсодержащей среде. Образование интерметаллических соединений становится весьма вероятным при чрезвычайно высоких температурах процесса лазерной абляции. Одновременное присутствие металлов и их оксидов, а также появление границ раздела металл-оксид может улучшать каталитические характеристики образцов [417]. Таким образом, различие электронного состояния металлов в моно- и биметаллических катализаторах определяет особенности их каталитической активности.

В сравнении с исходным носителем, текстурные характеристики образцов ЛЭД меняются незначительно. Так, для образца NiW/Al_2O_3 расчет полного объема пор и средних

значений удельной поверхности по данным ВЕТ и ВЖН дал значения $178 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.53 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные результаты практически совпадают с характеристиками исходного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $180 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.55 \text{ см}^3/\text{г}$. Аналогичные значения получены для других образцов. Еще одной отличительной особенностью метода ЛЭД является принцип осаждения наночастиц – процесс затрагивает только внешнюю поверхность носителя, не вовлекая поровое пространство; т.е. в процессе синтеза гетерогенных катализаторов происходит сохранение его текстурных характеристик.

3.3.2 Каталитические свойства образцов ЛЭД

Для сравнения активности моно- и биметаллические катализаторы ЛЭД испытаны в пероксидном окислении тиафена (**Рис. 63**). Методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также ГХ-МС, органических продуктов реакции обнаружено не было. Основным продуктом окисления тиафена на монометаллических и биметаллических катализаторах является серная кислота, что было установлено бариево-сульфатным методом. Следует отметить, что образец $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не проявил активность в отношении тиафена вне зависимости от его загрузки. Напротив, несмотря на достаточно низкое содержание металла на поверхности, в присутствии катализатора $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия исследуемого субстрата составила 30%. Из литературы известно, что катализаторы на основе Ni проявляют меньшую активность в десульфуризации, чем металлы V – VI групп [1]. Однако, Ni -содержащий биметаллический катализатор продемонстрировал большую эффективность, чем монометаллический аналог (**Рис. 63**). Следовательно, неактивный Ni значительно улучшает каталитические свойства W . Такой эффект может наблюдаться по двум причинам: (I) частицы никеля в биметаллических катализаторах служат дополнительными адсорбционными центрами на поверхности, что обеспечивает сильную хемосорбцию тиафена [418], причем Ni^0 более активен, чем NiO [419]; (II) добавление Ni изменяет электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства частиц W , которые ответственны за окисление тиафена. Согласно данным РФЭС, добавление Ni к катализаторам изменяет степень окисления W (**Табл. 17**) – увеличивается процент частично или полностью восстановленных частиц (W^{4+} и W^0). Таким образом, сосуществование различных электронных состояний повышает каталитическую активность образцов. Как известно важной характеристикой катализаторов является их стабильность при последовательном использовании: при изучении стабильности монометаллического $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в окислении тиафена конверсия к 3 циклу снизилась с 30 до 0%, поэтому все дальнейшие исследования проводились с образцом $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, демонстрирующим наибольшую эффективность в окислении тиафена. Для сравнения образцов использована величина удельной активности, отнесенная к количе-

ству W на поверхности; при окислении тиофена значение УА для W/Al₂O₃ и NiW/Al₂O₃ равняется 3603 и 9864 ч⁻¹ соответственно.

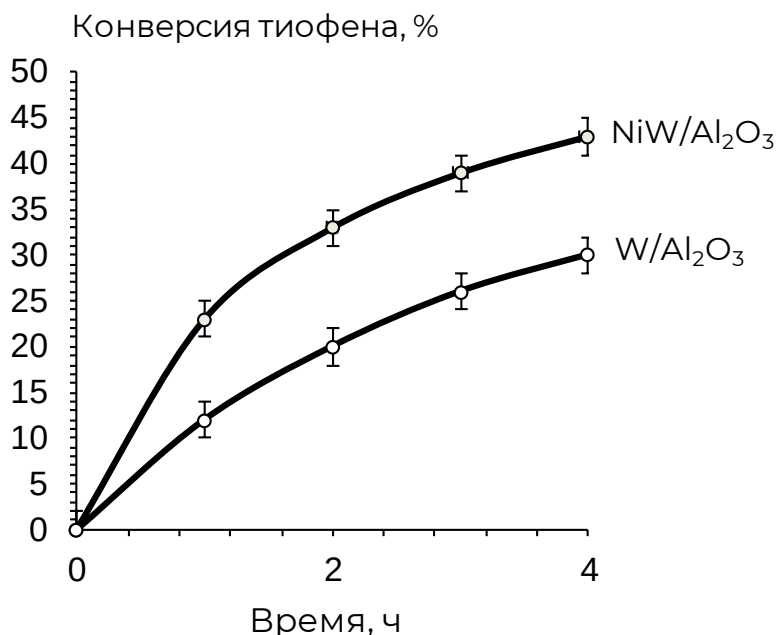


Рисунок 63. Конверсия тиофена от температуры на моно- (W/Al₂O₃) и биметаллических (NiW/Al₂O₃) ЛЭД-катализаторах, 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂, 4 ч

Поскольку известно, что ряд активности W-содержащих катализаторов в отношении сероорганических субстратов (тиоанизол $\gg$ дибензотиофен $\gg$ тиофен) связан с различиями в величине электронной плотности на атоме серы [170, 219, 225, 317], образец NiW/Al₂O₃ протестировали в пероксидном окислении дибензотиофена и тиоанизола. Процесс окисления сероорганических субстратов проводили при оптимальной температуре (60°C), установленной для бренстедовских кислотных катализаторов и ПЭО-образцов, а также приведенной в ряде работ [177, 201, 219, 317, 351–353]; загрузки катализатора и окислителя использовали такие же, как и при испытании ранее описанных каталитических систем.

В результате испытаний оказалось, что катализатор NiW/Al₂O₃ неактивен в отношении тиоанизола, а конверсия дибензотиофена составила 55%. Изменение порядка активности субстратов на биметаллическом образце ЛЭД может быть обусловлено особенностями протекания процесса на катализаторах с ультранизким содержанием активной фазы, включающей в свой состав металлы, имеющие разные функции – адсорбционную и окислительную. По-видимому, в этих условиях адсорбция начинает играть ключевую роль, при этом селективность Ni-содержащих адсорбентов зависит от природы субстрата. Можно ожидать, что МФС, обладающий наибольшей электронной плотностью на атоме серы, более прочно, чем тиофеновые производные, адсорбируется на никеле и не участву-

ет в последующей окислительной реакции. Согласно литературным данным, прочная хемосорбция производных серы на никелевых адсорбентах при определенных условиях может приводить даже к образованию сульфидов металла [420]. В результате такой фактор, как электрофильность субстрата, в данном случае играет отрицательную роль, что приводит к изменению ряда реакционной способности серосодержащих соединений на биметаллическом катализаторе ЛЭД. Основным продуктом окисления дибензотиофена является соответствующий сульфон, что было установлено методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Использование метода дробной загрузки пероксида водорода при окислении тиофена и дибензотиофена не увеличило конверсию субстратов по сравнению с однократной загрузкой H_2O_2 , что может быть связано с ультранизкой концентрацией металлов на поверхности, не оказывающих существенное влияние на побочный процесс каталитического разложения пероксида.

3.3.3 Влияние цвиттер-ионного соединения на физико-химические и каталитические свойства образцов ЛЭД

Как и в случае с образцами ПЭО, для обработки катализаторов ЛЭД выбран 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат, благодаря его влиянию на степень удаления СС и стабильность каталитических композиций. В результате формирования слоя цвиттер-ионного соединения на поверхности активного биметаллического образца ($\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$) происходит уменьшение объема пор и удельной поверхности по данным ВЕТ и ВЖН до $74 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.28 \text{ см}^3/\text{г}$, причем в полученном образце с ЦИ сохраняются только более крупные поры диаметром около 10 нм, а мелкие с диаметром 5 нм исчезают. Кроме того, согласно данным РФЭС (Рис. 64), после обработки образца цвиттер-ионным соединением помимо основных компонентов катализатора (Al, Ni, W и O), на поверхности появляются C, S и N, причем содержание углерода превышает 60 ат.%, что свидетельствует об образовании слоя цвиттер-ионного соединения на поверхности $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

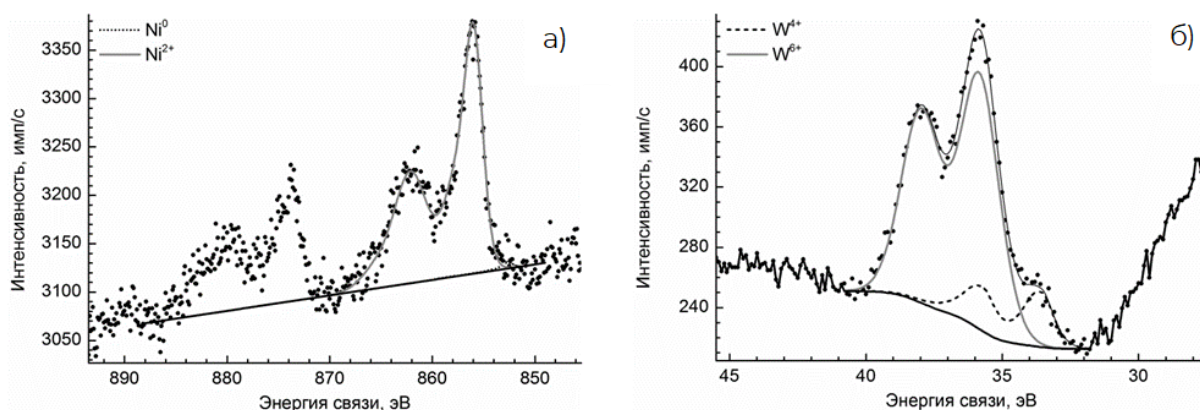


Рисунок 64. Ni2p (а) и W4f (б) РФЭС спектры образца $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с ЦИ

В соответствии с видом спектров (**Рис. 64**) в образце $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с ЦИ отсутствуют нулевые валентные металлы Ni^0 и W^0 . Такой эффект может быть связан с окислением наночастиц металлов кислородом воздуха в процессе нанесения ЦИ из водного раствора, обладающего высокой полярностью [243].

После нанесения 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната полученный образец ($\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с ЦИ) протестировали в пероксидном окислении тиафена и дибензотиафена (**Рис. 65**). Согласно полученным данным, конверсия тиафена и дибензотиафена составила 63 и 69% соответственно, следовательно, формирование слоя ЦИ способствует увеличению степени удаления субстратов.

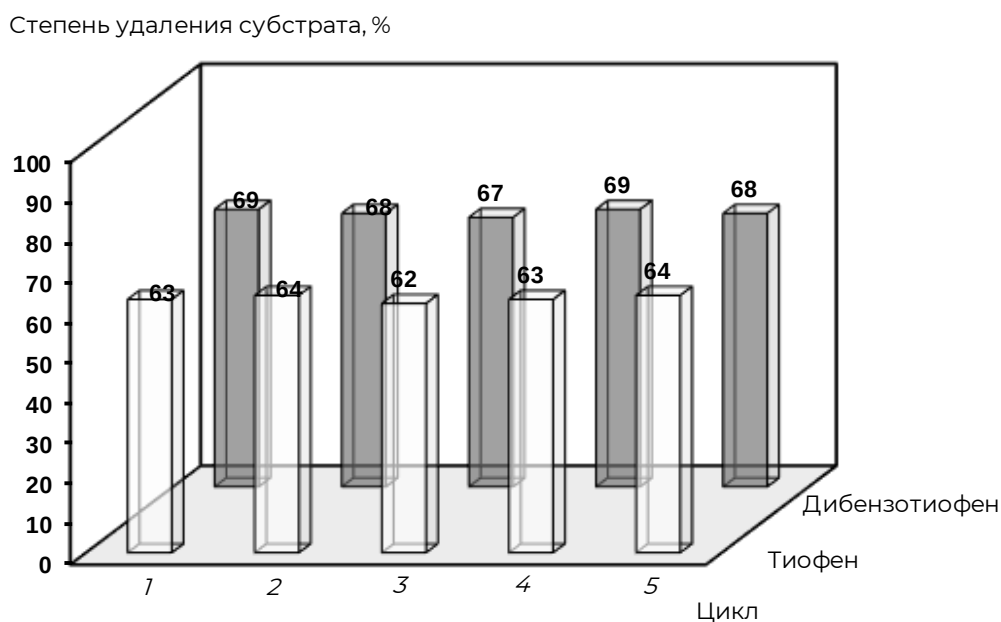


Рисунок 65. Степень удаления субстратов (тиафен и дибензотиафен) в пяти последовательных циклах окисления, 60°C , 0.1 г $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с ЦИ, однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2 , 4 ч, 1 масс.% тиафена или дибензотиафена в изооктане

Кроме того, повышается устойчивость катализатора к действию реакционной среды в окислении сероорганических субстратов, что особенно важно в случае тиафена, т.к. основным продуктом его превращения является серная кислота. Действительно, при сравнении изображений поверхности образцов $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с ЦИ после их использования в 5 циклах окисления тиафена (**Рис. 66**) видно, что в отсутствие цвиттер-ионного соединения происходит травление поверхности и разрушение верхнего слоя носителя. Несмотря на положительное влияние 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната, для данного катализатора эффект проявляется в меньшей степени, чем для образцов ПЭО, что может быть связано с окислением металлов, прежде всего никеля, в процессе формирования слоя ЦИ (по данным РФЭС, содержание компонентов в образце $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с ЦИ: Ni^{2+} - 100%,

W^{4+} - 22%, W^{6+} - 78%). В результате активность биметаллических частиц уменьшается, поэтому суммарный эффект от действия ЦИ и катализатора меньше, чем в случае образцов ПЭО; такая закономерность еще раз подтверждает важную роль нуль-валентного никеля на поверхности биметаллического образца.

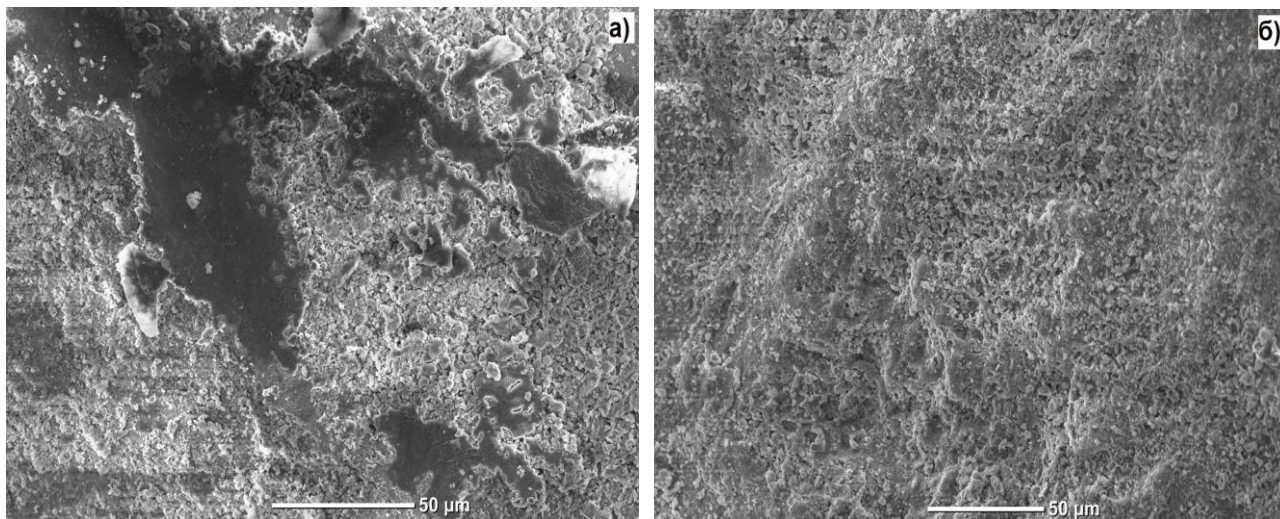


Рисунок 66. СЭМ изображения образцов (а) NiW/Al_2O_3 и (б) NiW/Al_2O_3 с ЦИ после 5 циклов каталитической реакции пероксидного окисления тиафена

При окислительном обессеривании дизельной фракции (1080 ppm) степень удаления S на катализаторе NiW/Al_2O_3 при однократной загрузке пероксида составила 82% (остаточное содержание S – 199 ppm), а на катализаторе NiW/Al_2O_3 с ЦИ – 84% (169 ppm). Дробная загрузка H_2O_2 оказалась более эффективной – конверсия S превысила 90%; после обработки дизельной фракции в присутствии катализатора NiW/Al_2O_3 остаточное содержание S – 92 ppm, на катализаторе NiW/Al_2O_3 с ЦИ – 88 ppm. Для достижения глубокого обессеривания (остаточное содержание серы менее 10 ppm) необходимо повышать загрузку катализатора (более 0.1 г, при стандартном эксперименте – 0.04 г), однако это приводит к увеличению влияния адсорбции СС на процесс окислительного обессеривания, что является нецелесообразным.

Таким образом, обобщая полученные результаты, можно заключить, что все предлагаемые методы (традиционные и нетрадиционные) получения катализаторов на основе производных вольфрама позволяют проводить окисление модельных серосодержащих соединений пероксидом водорода. Применение ЦИ из ряда имидазолсульфонатов способствует повышению эффективности катализаторов, однако степень этого влияния зависит как от исходного состава последних, так и от природы ЦИ (**Табл. 18**). Так, ЦИ можно успешно использовать в качестве прекурсоров для получения бренстедовских ионных жидкостей с анионом фосфорновольфрамовой гетерополикислоты. Отличительной особенностью использования цвиттер-ионного соединения является возможность иммобилизации металлсодержащей формы на основе 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната, с сохранением стабильности гетерополианионов на поверхности. Кроме того, формирование слоя 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната на поверхности катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования и плазменно-электролитического оксидирования, способствует увеличению степени удаления субстратов (тиофена, дибензотиофена и тиоанизола) и повышению стабильности композиций, т.е. повышению устойчивости к действию реакционной среды в окислении сероорганических субстратов, что особенно важно для тиофена, т.к. основным продуктом его превращения является серная кислота. Иммобилизованные на силикагеле производные фосфорновольфрамовой кислоты и ЦИ из ряда имидазолийсульфонатов, а также смешанные W-Zn оксидные слои, обработанные ЦИ, позволяют проводить десульфуризацию дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ppm, что отвечает современным экологическим требованиям.

Таблица 18. Роль имидазолийсульфонатов в формировании и функционировании каталитических композиций для окисления СС пероксидом водорода

Характер влияния	Нанесенные ГПК	Катализаторы ПЭО	Катализаторы ЛЭД
+	1. Стабилизация гетерополианионов 2. Равномерное распределение активной фазы на внешней поверхности носителя 3. Формирование бренстедовских кислотных центров в результате синтеза катализаторов	1. Адсорбция субстрата и продуктов окисления 2. Защита поверхности от травления 3. Формирование бренстедовских кислотных центров в ходе каталитического процесса	
—	Островковая посадка активной фазы в случае винилимидазолийсульфоната	Не обнаружено	Окисление металлов в покрытии

Основные результаты и выводы

1. Предложен метод получения гетерогенных катализаторов на основе протонированных фосфорновольфрамовой гетерополикислотой цвиттер-ионных соединений (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната или 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната), иммобилизованных на поверхности силикагеля. Полученные композиции катализируют окисление сероорганических соединений (тиофена, тианизол, дибензотиофена) пероксидом водорода, причем активность катализаторов зависит от кислотности и состава анионов.
2. Образцы ПЭО активны в пероксидном окислении сероорганических субстратов, причем вольфрамсодержащие оксидные катализаторы допированные различными металлами (Zn, Ni, Mn) более эффективны, чем аналогичный монометаллических образец. Состав оксидных слоев влияет на порядок реакционной способности серосодержащих соединений и механизм пероксидного окисления – результаты экспериментов по радикальному ингибированию с катализатором Ce+Zr указывают на протекание реакции с участием супероксид-ионов, а в присутствии катализатора W+Zn радикальные ингибиторы не оказывают влияния на протекание процесса окисления. Катализатор Ce+Zr неактивен в отношении дибензотиофена, но катализирует указанный процесс в присутствии тиофена, что может быть обусловлено образованием серной кислоты.
3. Биметаллический образец W-Ni, полученный методом ЛЭД, эффективен в пероксидном окислении производных тиофена, причем его активность и стабильность выше, чем у монометаллических аналогов. Однако, W-Ni катализатор неактивен в отношении тианизол, что может быть связано с прочной адсорбцией этого субстрата на нульвалентных центрах Ni, препятствующей дальнейшему окислению на оксидах вольфрама.
4. Формирование слоя 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната на поверхности катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования и плазменно-электролитического оксидирования, способствует увеличению степени удаления серосодержащих субстратов и препятствует травлению поверхности гетерогенных композиций.
5. Применение образца на основе фосфорновольфрамовой кислоты на силикагеле и композиций ПЭО, модифицированных цвиттер-ионным соединением, в сочетании с дробной загрузкой пероксида водорода позволяет провести десульфуризацию дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ppm, что соответствует современным экологическим стандартам.

Список сокращений и условных обозначений

ЦИ – цвиттер-ионное соединение	Т – тиофен
ИЖ – ионная жидкость	БТ – бензотиофен
ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование	ДБТ – дибензотиофен
ЛЭД – лазерное электродиспергирование	3-МТ – 3-метилтиофен
СС – сероорганические соединения	МФС – метилфенилсульфид
ПАЛДИ – поверхностно-активированная лазерная десорбция/ионизация	4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен
РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	2,5-ДМТ – 2,5-диметилтиофен
ТПД NH ₃ – термопрограммируемая десорбция аммиака	ДМСО – диметилсульфоксид
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия	ДМФА – диметилформамид
ЯМР – ядерный магнитный резонанс	N-МП – N-метилпирролидон
МРР – малоугловое рентгеновское рассеяние	ГПК – гетерополиоксисилата
ТГА – термогравиметрический анализ	ФВК – фосфорновольфрамная кислота
РФА – рентгенофазовый анализ	ФМК – фосфорномолибденовая кислота
DFT – density functional theory (теория функционала плотности)	ГО – оксид графена
ГЖХ – газожидкостная хроматография	УА – удельная активность
ГХ/МС - газовая хромато-масс-спектрометрия	
ГДС – гидродесульфуризация	
АС – адсорбционная сероочистка	
ОДС – окислительная десульфуризация	

Список литературы

1. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels // *Catalysis Reviews* – 2011. – V. 53 – № 3 – P.199–255.
2. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review // *Catalysts* – 2018. – V. 8 – № 9 – P.344.
3. 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. – V. 8 – № 5 – P.2246–2285.
4. Hatab F.A., Darwish A.S., Lemaoui T., Warrag S.E.E., Benguerba Y., Kroon M.C., AlNashef I.M. Extraction of Thiophene, Pyridine, and Toluene from n-Decane as a Diesel Model Using Betaine-Based Natural Deep Eutectic Solvents // *Journal of Chemical & Engineering Data* – 2020. – V. 65 – № 11 – P.5443–5457.
5. Mayank M., Singh A., Raj P., Kaur R., Singh A., Kaur N., Singh N. Zwitterionic liquid (ZIL) coated CuO as an efficient catalyst for the green synthesis of bis-coumarin derivatives via one-pot multi-component reactions using mechanochemistry // *New Journal of Chemistry* – 2017. – V. 41 – № 10 – P.3872–3881.
6. Gerola A.P., Costa P.F.A., Quina F.H., Fiedler H.D., Nome F. Zwitterionic surfactants in ion binding and catalysis // *Current Opinion in Colloid & Interface Science* – 2017. – V. 32 – P.39–47.
7. Cole A.C., Jensen J.L., Ntai I., Tran K.L.T., Weaver K.J., Forbes D.C., Davis J.H. Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent–Catalysts // *Journal of the American Chemical Society* – 2002. – V. 124 – № 21 – P.5962–5963.
8. Speight J.G. *Handbook of Petroleum Refining* – CRC Press, 2016, 789p.
9. Tanimu A., Alhooshani K. Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis // *Energy & Fuels* – 2019. – V. 33 – № 4 – P.2810–2838.
10. Chandra Srivastava V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2 – № 3 – P.759–783.

11. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catalysis Today* – 2003. – V. 86 – № 1–4 – P.211–263.
12. Shafi R., Hutchings G.J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview // *Catalysis Today* – 2000. – V. 59 – № 3–4 – P.423–442.
13. Tyurina L.A., Tsodikov M. V., Tarkhanova I.G. Field technology for desulfurization of associated petroleum gas // *Russian Journal of General Chemistry* – 2011. – V. 81 – № 12 – P.2611–2618.
14. Copéret C. Catalysis by transition metal sulphides. From molecular theory to industrial applications // *Journal of Catalysis* – 2013. – V. 307 – P.121.
15. Speight J. A review of: “Hydrotreating Catalysis Science and Technology” // *Fuel Science and Technology International* – 1996. – V. 14 – № 10 – P.1465–1465.
16. Li S., Liu Y., Feng X., Chen X., Yang C. Insights into the reaction pathway of thiophene hydrodesulfurization over corner site of MoS₂ catalyst: A density functional theory study // *Molecular Catalysis* – 2019. – V. 463 – P.45–53.
17. Yik E., Iglesia E. Mechanism and site requirements for thiophene hydrodesulfurization on supported Re domains in metal or sulfide form // *Journal of Catalysis* – 2018. – V. 368 – P.411–426.
18. Yashnik S.A., Urzhuntsev G.A., Stadnichenko A.I., Svintsitskiy D.A., Ishchenko A. V., Boronin A.I., Ismagilov Z.R. Effect of Pd- precursor and support acid properties on the Pd electronic state and the hydrodesulfurization activity of Pd-zeolite catalysts // *Catalysis Today* – 2019. – V. 323 – P.257–270.
19. Whitehurst D., Isoda T., Mochida I. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds // *Advances in Catalysis* – 1998. – V. 42 – P.345–471.
20. Egorova M., Prins R. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ // *Journal of Catalysis* – 2004. – V. 224 – № 2 – P.278–287.

21. Egorova M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts // Journal of Catalysis – 2004. – V. 225 – № 2 – P.417–427.
22. Zhou W., Zhang Y., Tao X., Zhou Y., Wei Q., Ding S. Effects of gallium addition to mesoporous alumina by impregnation on dibenzothiophene hydrodesulfurization performances of the corresponding NiMo supported catalysts // Fuel – 2018. – V. 228 – P.152–163.
23. Wang X., Xiao C., Zheng P., Zhao Z., Alabsi M.H., Shi Y., Gao D., Duan A., Huang K.-W., Xu C. Dendritic micro-mesoporous composites with center-radial pores assembled by TS-1 nanocrystals to enhance hydrodesulfurization activity of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // Journal of Catalysis – 2020. – V. 384 – P.136–146.
24. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catalysis Today – 2010. – V. 153 – № 1–2 – P.1–68.
25. Song C., Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization // Applied Catalysis B: Environmental – 2003. – V. 41 – № 1–2 – P.207–238.
26. Beltramone A.R., Crossley S., Resasco D.E., Alvarez W.E., Choudhary T. V. Inhibition of the Hydrogenation and Hydrodesulfurization Reactions by Nitrogen Compounds over NiMo/Al₂O₃ // Catalysis Letters – 2008. – V. 123 – № 3–4 – P.181–185.
27. Liu K., Ng F.T.T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst // Catalysis Today – 2010. – V. 149 – № 1–2 – P.28–34.
28. Kabe T., Ishihara A., Tajima H. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil // Industrial & Engineering Chemistry Research – 1992. – V. 31 – № 6 – P.1577–1580.
29. Knudsen K.G., Cooper B.H., Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel // Applied Catalysis A: General – 1999. – V. 189 – № 2 – P.205–215.
30. Topsøe H., Candia R., Topsøe N.-Y., Clausen B.S., Topsøe H. On The State of the Co-MO-S Model // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges – 2010. – V. 93 – № 8–9 – P.783–806.

31. Topsøe H., Clausen B.S. Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization // *Catalysis Reviews* – 1984. – V. 26 – № 3–4 – P.395–420.
32. Kibsgaard J., Lauritsen J. V., Lægsgaard E., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. Cluster-Support Interactions and Morphology of MoS₂ Nanoclusters in a Graphite-Supported Hydrotreating Model Catalyst // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – V. 128 – № 42 – P.13950–13958.
33. Topsøe H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – V. 322 – P.3–8.
34. Harris S. Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides // *Journal of Catalysis* – 1986. – V. 98 – № 1 – P.17–31.
35. Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects // *Catalysis Today* – 2008. – V. 130 – № 1 – P.86–96.
36. Lauritsen J., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B., Topsøe H., Besenbacher F. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts // *Journal of Catalysis* – 2001. – V. 197 – № 1 – P.1–5.
37. Moses P., Hinnemann B., Topsøe H., Nørskov J. The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study // *Journal of Catalysis* – 2007. – V. 248 – № 2 – P.188–203.
38. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H. Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study // *Journal of Catalysis* – 2000. – V. 190 – № 1 – P.128–143.
39. Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Danot M., Harlé V., Raybaud P. Predictive approach for the design of improved HDT catalysts: γ -Alumina supported (Ni, Co) promoted Mo_{1-x}W_xS₂ active phases // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – V. 322 – P.92–97.
40. Chianelli R.R. Periodic Trends Transition Metal Sulfide Catalysis: Intuition and Theory // *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* – 2006. – V. 61 – № 4 – P.503–513.

41. Chianelli R.R. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials , 1994. – 177–232p.
42. Daage M., Chianelli R.R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The «Rim-Edge» Model // Journal of Catalysis – 1994. – V. 149 – № 2 – P.414–427.
43. Vogelaar B.M., Kagami N., Zijden T.F. van der, Langeveld A.D. van, Eijsbouts S., Moulijn J.A. Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2009. – V. 309 – № 1–2 – P.79–88.
44. Okamoto Y., Hioka K., Arakawa K., Fujikawa T., Ebihara T., Kubota T. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites // Journal of Catalysis – 2009. – V. 268 – № 1 – P.49–59.
45. Kwak C. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // Applied Catalysis A: General – 1999. – V. 185 – № 1 – P.19–27.
46. Kwak C., Lee J.J., Bae J.S., Choi K., Moon S.H. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts // Applied Catalysis A: General – 2000. – V. 200 – № 1–2 – P.233–242.
47. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J., Kotlyar L. Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with boron and phosphorus: Experimental and simulation // Applied Catalysis A: General – 2005. – V. 294 – № 1 – P.80–91.
48. Pawelec B., Mariscal R., Fierro J.L., Greenwood A., Vasudevan P. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions // Applied Catalysis A: General – 2001. – V. 206 – № 2 – P.295–307.
49. Shafi R., Siddiqui M.R.H., Hutchings G.J., Derouane E.G., Kozhevnikov I. V. Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization // Applied Catalysis A: General – 2000. – V. 204 – № 2 – P.251–256.
50. Linares C.F., Fernández M. Study of the Individual Reactions of Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene and Hydrogenation of 2-Methylnaphthalene on ZnNiMo/γ-Alumina Catalysts // Catalysis Letters – 2008. – V. 126 – № 3–4 – P.341–345.

51. Betancourt P., Marrero S., Pinto-Castilla S. V–Ni–Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating // Fuel Processing Technology – 2013. – V. 114 – P.21–25.
52. Hubaut R. Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts // Applied Catalysis A: General – 2007. – V. 322 – P.121–128.
53. Klimova T., Vara P.M., Lee I.P. Development of new NiMo/ γ -alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS // Catalysis Today – 2010. – V. 150 – № 3–4 – P.171–178.
54. Baldovino-Medrano V.G., Giraldo S.A., Centeno A. The functionalities of Pt–Mo catalysts in hydrotreatment reactions // Fuel – 2010. – V. 89 – № 5 – P.1012–1018.
55. Giraldo S.A., Pinzón M.H., Centeno A. Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation reactions // Catalysis Today – 2008. – V. 133–135 – P.239–243.
56. Vít Z. Iridium sulfide and Ir promoted Mo based catalysts // Applied Catalysis A: General – 2007. – V. 322 – P.142–151.
57. Breyse M., Geantet C., Afanasiev P., Blanchard J., Vrinat M. Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts // Catalysis Today – 2008. – V. 130 – № 1 – P.3–13.
58. Yao S., Zheng Y., Ding L., Ng S., Yang H. Co-promotion of fluorine and boron on NiMo/Al₂O₃ for hydrotreating light cycle oil // Catalysis Science & Technology – 2012. – V. 2 – № 9 – P.1925.
59. Ding L., Zhang Z., Zheng Y., Ring Z., Chen J. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts // Applied Catalysis A: General – 2006. – V. 301 – № 2 – P.241–250.
60. MaitY S., Flores G., Ancheyta J., Rana M. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity // Catalysis Today – 2008. – V. 130 – № 2–4 – P.374–381.
61. Giraldo S.A., Centeno A. Isomerization and cracking under HDS conditions using γ -alumina modified with boron as catalysts support // Catalysis Today – 2008. – V. 133–135 – P.255–260.

62. Usman U., Kubota T., Araki Y., Ishida K., Okamoto Y. The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *Journal of Catalysis* – 2004. – V. 227 – № 2 – P.523–529.
63. Usman U., Takaki M., Kubota T., Okamoto Y. Effect of boron addition on a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst // *Applied Catalysis A: General* – 2005. – V. 286 – № 1 – P.148–154.
64. Zepeda T.A., Pawelec B., Fierro J.L.G., Olivas A., Fuentes S., Halachev T. Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2008. – V. 111 – № 1–3 – P.157–170.
65. Ramírez J., Macías G., Cedeño L., Gutiérrez-Alejandre A., Cuevas R., Castillo P. The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences // *Catalysis Today* – 2004. – V. 98 – № 1–2 – P.19–30.
66. Altamirano E., los Reyes J.A. de, Murrieta F., Vrinat M. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS_2 catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive // *Catalysis Today* – 2008. – V. 133–135 – P.292–298.
67. Li X., Wang A., Zhang S., Chen Y., Hu Y. Effect of surface Na^+ or K^+ ion exchange on hydrodesulfurization performance of MCM-41-supported Ni–W catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – V. 316 – № 2 – P.134–141.
68. Mey D., Brunet S., Canaff C., Maugé F., Bouchy C., Diehl F. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Effect of the addition of potassium // *Journal of Catalysis* – 2004. – V. 227 – № 2 – P.436–447.
69. Fan Y., Lu J., Shi G., Liu H., Bao X. Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst // *Catalysis Today* – 2007. – V. 125 – № 3–4 – P.220–228.
70. Kumar S., Chandra Srivastava V., Kumar A., Nanoti S.M. Effect of gas oil composition on performance parameters of the extractive desulfurization process // *RSC Advances* – 2016. – V. 6 – № 30 – P.25293–25301.
71. Caero L.C., Hernández E., Pedraza F., Murrieta F. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts // *Catalysis Today* – 2005. – V. 107–108 – P.564–569.

72. Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A., Mokhtar W.N.A.W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // *Fuel Processing Technology* – 2012. – V. 101 – P.78–84.
73. Gao S., Li J., Chen X., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G. A combination desulfurization method for diesel fuel: Oxidation by ionic liquid with extraction by solvent // *Fuel* – 2018. – V. 224 – P.545–551.
74. Lu H., Gao J., Jiang Z., Jing F., Yang Y., Wang G., Li C. Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$ catalyst assembled in emulsion droplets // *Journal of Catalysis* – 2006. – V. 239 – № 2 – P.369–375.
75. Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // *Fuel* – 2014. – V. 137 – P.36–40.
76. Kumar S., Srivastava V.C., Raghuvanshi R., Nanoti S.M., Sudhir N. Removal of Refractive Sulfur and Aromatic Compounds from Straight-Run, Fluidized Catalytic Cracking, and Coker Gas Oil Using N -Methyl-2-pyrrolidone in Batch and Packed-Bed Extractors // *Energy & Fuels* – 2015. – V. 29 – № 7 – P.4634–4643.
77. Lee K.X., Valla J.A. Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review // *Reaction Chemistry & Engineering* – 2019. – V. 4 – № 8 – P.1357–1386.
78. 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. – V. 58 – № 42 – P.19322–19352.
79. Khan N.A., Hasan Z., Jhung S.H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review // *Journal of Hazardous Materials* – 2013. – V. 244–245 – P.444–456.
80. Dehghan R., Anbia M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review // *Fuel Processing Technology* – 2017. – V. 167 – P.99–116.
81. Takahashi A., Yang F.H., Yang R.T. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2002. – V. 41 – № 10 – P.2487–2496.

82. Yu M., Zhang N., Fan L., Zhang C., He X., Zheng M., Li Z. Removal of organic sulfur compounds from diesel by adsorption on carbon materials // *Reviews in Chemical Engineering* – 2015. – V. 31 – № 1 – P.27–43.
83. Yang R.T., Takahashi A., Yang F.H. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2001. – V. 40 – № 26 – P.6236–6239.
84. Guo C., Jin S., Wang X., Mu Y., Cheng J., Zhang R., Jin M. Promoting effect of surface acidities on efficiency of copper modifier for ordered mesoporous carbon-SiO₂-Al₂O₃ nanocomposites in adsorptive desulfurization // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2017. – V. 240 – P.197–204.
85. Subhan F., Aslam S., Yan Z., Naeem M., Ullah R., Etim U.J. Size regulation and dispersion of ceria using confined spaces for adsorptive desulfurization // *Chemical Engineering Journal* – 2018. – V. 348 – P.319–326.
86. Huo Q., Li J., Liu G., Qi X., Zhang X., Ning Y., Zhang B., Fu Y., Liu S. Adsorption desulfurization performances of Zn/Co porous carbons derived from bimetal-organic frameworks // *Chemical Engineering Journal* – 2019. – V. 362 – P.287–297.
87. Li S.S., Li Y.X., Jin M.M., Miao K.J., Gu M.X., Liu X.Q., Sun L.B. Controllable fabrication of cuprous sites in confined spaces for efficient adsorptive desulfurization // *Fuel* – 2020. – V. 259 – P.116221.
88. Saleh T.A. *Nanocomposites and Hybrid Materials for Adsorptive Desulfurization*, 2016. – 129–153p.
89. Li Y., Wang L.J., Fan H.L., Shangguan J., Wang H., Mi J. Removal of Sulfur Compounds by a Copper-Based Metal Organic Framework under Ambient Conditions // *Energy & Fuels* – 2015. – V. 29 – № 1 – P.298–304.
90. Shi R.H., Zhang Z.R., Fan H.L., Zhen T., Shangguan J., Mi J. Cu-based metal-organic framework/activated carbon composites for sulfur compounds removal // *Applied Surface Science* – 2017. – V. 394 – P.394–402.
91. Mishra P., Edubilli S., Mandal B., Gumma S. Adsorption Characteristics of Metal-Organic Frameworks Containing Coordinatively Unsaturated Metal Sites: Effect of Metal Cations and Adsorbate Properties // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – V. 118 – P.6847–6855.

92. Nair S., Shahadat Hussain A.H.M., Tatarchuk B.J. The role of surface acidity in adsorption of aromatic sulfur heterocycles from fuels // *Fuel* – 2013. – V. 105 – P.695–704.
93. Shen Y., Li P., Xu X., Liu H. Selective adsorption for removing sulfur: a potential ultra-deep desulfurization approach of jet fuels // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2 – № 5 – P.1700–1711.
94. Larrubia M.A., Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J., Busca G. A FT-IR study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 2002. – V. 224 – № 1–2 – P.167–178.
95. Liu B.S., Xu D.F., Chu J.X., Liu W., Au C.T. Deep Desulfurization by the Adsorption Process of Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Diesel over Mesoporous Al–MCM-41 Materials // *Energy & Fuels* – 2007. – V. 21 – № 1 – P.250–255.
96. Aslam S., Subhan F., Yan Z., Etim U.J., Zeng J. Dispersion of nickel nanoparticles in the cages of metal-organic framework: An efficient sorbent for adsorptive removal of thiophene // *Chemical Engineering Journal* – 2017. – V. 315 – P.469–480.
97. Zhao Z., Zuhra Z., Qin L., Zhou Y., Zhang L., Tang F., Mu C. Confinement of microporous MOF-74(Ni) within mesoporous γ -Al₂O₃ beads for excellent ultra-deep and selective adsorptive desulfurization performance // *Fuel Processing Technology* – 2018. – V. 176 – P.276–282.
98. Ahmed I., Jhung S.H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks // *Journal of Hazardous Materials* – 2016. – V. 301 – P.259–276.
99. McNamara N.D., Neumann G.T., Masko E.T., Urban J.A., Hicks J.C. Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds // *Journal of Catalysis* – 2013. – V. 305 – P.217–226.
100. Yang Y., Chiang K., Burke N. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review // *Catalysis Today* – 2011. – V. 178 – № 1 – P.197–205.
101. Prajapati Y.N., Verma N. Adsorptive desulfurization of diesel oil using nickel nanoparticle-doped activated carbon beads with/without carbon nanofibers: Effects of adsorbate size and adsorbent texture // *Fuel* – 2017. – V. 189 – P.186–194.

102. Liu X., Liu L., Osaka Y., Huang H., He Z., Bai Y., Li S., Li J. Study on desulfurization performance of MnO₂-based activated carbon from waste coconut shell for diesel emissions control // *Journal of Material Cycles and Waste Management* – 2018. – V. 20 – № 3 – P.1499–1506.
103. Saleh T.A. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon // *Journal of Cleaner Production* – 2018. – V. 172 – P.2123–2132.
104. Silas K., Ghani W.A.W.A.K., Choong T.S.Y., Rashid U. Carbonaceous materials modified catalysts for simultaneous SO₂/NO_x removal from flue gas: A review // *Catalysis Reviews* – 2019. – V. 61 – № 1 – P.134–161.
105. Kharisov B.I., González M.O., Quezada T.S., la Fuente I.G. de, Longoria F. Materials and nanomaterials for the removal of heavy oil components // *Journal of Petroleum Science and Engineering* – 2017. – V. 156 – P.971–982.
106. Shakirullah M., Ahmad I., Ishaq M., Ahmad W. Study on the Role of Metal Oxides in Desulphurization of Some Petroleum Fractions // *Journal of the Chinese Chemical Society* – 2009. – V. 56 – № 1 – P.107–114.
107. Song L., Bu T., Zhu L., Zhou Y., Xiang Y., Xia D. Synthesis of Organically–Inorganically Functionalized MCM-41 for Adsorptive Desulfurization of C₄ Hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – V. 118 – № 18 – P.9468–9476.
108. Ren X., Miao G., Xiao Z., Ye F., Li Z., Wang H., Xiao J. Catalytic adsorptive desulfurization of model diesel fuel using TiO₂/SBA-15 under mild conditions // *Fuel* – 2016. – V. 174 – P.118–125.
109. Wang T., Fang Y., Dai W., Hu L., Ma N., Yu L. The remarkable adsorption capacity of zinc/nickel/copper-based metal–organic frameworks for thiophenic sulfurs // *RSC Advances* – 2016. – V. 6 – № 107 – P.105827–105832.
110. Rui J., Liu F., Wang R., Lu Y., Yang X. Adsorptive Desulfurization of Model Gasoline by Using Different Zn Sources Exchanged NaY Zeolites // *Molecules* – 2017. – V. 22 – № 2 – P.305.
111. Fu H., Li H.P., Zhao H., Cai T.F. Preparation and modification of NaY/beta composite zeolite and adsorption performance // *Petroleum Chemistry* – 2014. – V. 54 – № 3 – P.239–244.

112. 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. – V. 90 – № 1 – P.122–129.
113. 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. – V. 21 – № 6 – P.647–652.
114. Kong L., Zhang T., Yao R., Zeng Y., Zhang L., Jian P. Adsorptive desulfurization of fuels with Cu(I)/SBA-15 via low-temperature reduction // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2017. – V. 251 – P.69–76.
115. Zhang Z., Wang F., Nie H., Zhou T., Zhang G., Wang X., Cui M., Li Y. A simple strategy for the synthesis of Zn-IL-SBA-15 by sol-gel and the application in desulfurization // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* – 2017. – V. 82 – № 3 – P.827–833.
116. Aslam S., Subhan F., Yan Z., Peng P., Qiao K., Xing W., Bai P., Ullah R., Etim U.J., Zeng J., Ikram M. Facile fabrication of Ni-based KIT-6 for adsorptive desulfurization // *Chemical Engineering Journal* – 2016. – V. 302 – P.239–248.
117. Zhang J., Qiu G., Fan L., Meng X., Cai Q., Wang Y. Enhanced sulfur capacity of durable and regenerable mesoporous sorbents for the deep desulfurization of diesel // *Fuel* – 2015. – V. 153 – P.578–584.
118. Tang X., Wang Z., Li J., Lei X. Melting-type acidic quaternary ammonium ionic liquids as catalysts for alkylation desulfurization of FCC gasoline // *Catalysis Communications* – 2020. – V. 138 – P.105873.
119. Shen Z., Zhang J., Ren T., Liang S. The performance of benzenesulfonic acid catalyst on the alkylation of thiophenic sulfur // *Applied Petrochemical Research* – 2016. – V. 6 – № 1 – P.35–40.
120. Tang X., Zhang Y., Li J. Alkylation of thiophenic compounds catalyzed by deep eutectic solvents // *Catalysis Communications* – 2015. – V. 70 – P.40–43.
121. Richard F., Célérier S., Vilette M., Comparot J.-D., Montouillout V. Alkylation of thiophenic compounds over heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on MgF_2 // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2014. – V. 152–153 – P.241–249.

122. 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. – V. 309 – P.298–304.
123. Lucarelli C., Giugni A., Vaccari A. Insights into the Reactivity of Thiophene: Heterogeneous Alkylation // *Topics in Catalysis* – 2016. – V. 59 – № 13–14 – P.1249–1256.
124. Dupuy B., Laforge S., Bachmann C., Magnoux P., Richard F. Desulfurization of model FCC feedstocks by alkylation: Transformation of thiophenic compounds in presence of 2-methyl-1-pentene over acidic zeolites // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2012. – V. 363–364 – P.273–282.
125. Dupuy B., Laforge S., Morais C., Bachmann C., Magnoux P., Richard F. Alkylation of 3-methylthiophene by 2-methyl-1-pentene over HY, HBEA and HMCM-22 acidic zeolites // *Applied Catalysis A: General* – 2012. – V. 413–414 – P.192–204.
126. Hu L., Zhang Z., Xie S., Liu S., Xu L. Effect of grain size of zeolite Y on its catalytic performance in olefin alkylation thiophenic sulfur process // *Catalysis Communications* – 2009. – V. 10 – № 6 – P.900–904.
127. Zheng X., Dong H., Wang X., Shi L. Study on Olefin Alkylation of Thiophenic Sulfur in FCC Gasoline Using La₂O₃-Modified HY Zeolite // *Catalysis Letters* – 2009. – V. 127 – № 1–2 – P.70–74.
128. Zhang Z., Niu X., Liu S., Zhu X., Yu H., Xu L. The performance of HMCM-22 zeolite catalyst on the olefin alkylation thiophenic sulfur in gasoline // *Catalysis Communications* – 2008. – V. 9 – № 1 – P.60–64.
129. Zhang Z., Liu S., Zhu X., Wang Q., Xu L. Modification of H β zeolite by fluorine and its influence on olefin alkylation thiophenic sulfur in gasoline // *Fuel Processing Technology* – 2008. – V. 89 – № 1 – P.103–110.
130. Wang R., Wan J., Li Y., Sun H. An improvement of MCM-41 supported phosphoric acid catalyst for alkylation desulfurization of fluid catalytic cracking gasoline // *Fuel* – 2015. – V. 143 – P.504–511.
131. Wang R., Li Y. Preparation of MCM-41 supported phosphoric acid catalyst for thiophenic compounds alkylation in FCC gasoline // *Catalysis Communications* – 2010. – V. 11 – № 8 – P.705–709.

132. Xu C., Yang K., Liu Z., Qin Z., He W., Dai Q., Zhang J., Zhang F. Superparamagnetic Supported Catalyst $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for Alkylation of Thiophene with Olefine // Chinese Journal of Chemical Engineering – 2014. – V. 22 – № 3 – P.305–311.
133. Arias M., Laurenti D., Bellière V., Geantet C., Vrinat M., Yoshimura Y. Preparation of supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for thiophenic compounds alkylation in FCC gasoline // Applied Catalysis A: General – 2008. – V. 348 – № 1 – P.142–147.
134. Arias M., Laurenti D., Geantet C., Vrinat M., Hideyuki I., Yoshimura Y. Gasoline desulfurization by catalytic alkylation over silica-supported heteropolyacids: From model reaction to real feed conversion // Catalysis Today – 2008. – V. 130 – № 1 – P.190–194.
135. Guo B., Wang R., Li Y. Gasoline alkylation desulfurization over Amberlyst 35 resin: Influence of methanol and apparent reaction kinetics // Fuel – 2011. – V. 90 – № 2 – P.713–718.
136. Guo B., Wang R., Li Y. The performance of solid phosphoric acid catalysts and macroporous sulfonic resins on gasoline alkylation desulfurization // Fuel Processing Technology – 2010. – V. 91 – № 11 – P.1731–1735.
137. Wang R., Wan J., Li Y., Sun H. A further catalysis mechanism study on Amberlyst 35 resins application in alkylation desulfurization of gasoline // Chemical Engineering Science – 2015. – V. 137 – P.59–68.
138. Wang R., Wan J., Li Y., Sun H. An insight into effect of methanol on catalytic behavior of Amberlyst 35 resins for alkylation desulfurization of fluid catalytic cracking gasoline // Fuel – 2014. – V. 115 – P.609–617.
139. Xu W., Li Y. Alkylation desulfurization of the C 9 fraction over Amberlyst 36 resin // RSC Advances – 2015. – V. 5 – № 4 – P.2908–2913.
140. Mohebbi G., Ball A.S. Biodesulfurization of diesel fuels – Past, present and future perspectives // International Biodeterioration & Biodegradation – 2016. – V. 110 – P.163–180.
141. Speight J.G. Biocatalytic Desulfurization Elsevier, 2018. – 165–227p.
142. Kilbane J.J., Jackowski K. Biodesulfurization of water-soluble coal-derived material by *Rhodococcus rhodochrous* IGTS8 // Biotechnology and Bioengineering – 1992. – V. 40 – № 9 – P.1107–1114.

143. Gupta N., Roychoudhury P.K., Deb J.K. Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges // *Applied Microbiology and Biotechnology* – 2005. – V. 66 – № 4 – P.356–366.
144. Bhadra A., Scharer J.M., Moo-Young M. Microbial desulphurization of heavy oils and bitumen // *Biotechnology Advances* – 1987. – V. 5 – № 1 – P.1–27.
145. Kim T.S., Kim H.Y., Kim B.H. Petroleum desulfurization by *Desulfovibrio desulfuricans* M6 using electrochemically supplied reducing equivalent // *Biotechnology Letters* – 1990. – V. 12 – № 10 – P.757–760.
146. Kareem S.A., Aribike D.S., Nwachukwu S.C.U., Latinwo G.K. Microbial desulfurization of diesel by *Desulfobacterium indolicum*. // *Journal of environmental science & engineering* – 2012. – V. 54 – № 1 – P.98–103.
147. Tilstra L., Eng G., Olson G.J., Wang F.W. Reduction of sulphur from polysulphidic model compounds by the hyperthermophilic archaebacterium *Pyrococcus furiosus* // *Fuel* – 1992. – V. 71 – № 7 – P.779–783.
148. Finnerty W.R. Organic sulfur biodesulfurization in non-aqueous media // *Fuel* – 1993. – V. 72 – № 12 – P.1631–1634.
149. Mohebbi G., Ball A.S. Biocatalytic desulfurization (BDS) of petrodiesel fuels // *Microbiology* – 2008. – V. 154 – № 8 – P.2169–2183.
150. Kirimura K., Furuya T., Nishii Y., Ishii Y., Kino K., Usami S. Biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives through the selective cleavage of carbon-sulfur bonds by a moderately thermophilic bacterium *Bacillus subtilis* WU-S2B // *Journal of Bioscience and Bioengineering* – 2001. – V. 91 – № 3 – P.262–266.
151. Lee M.K., Senius J.D., Grossman M.J. Sulfur-specific microbial desulfurization of sterically hindered analogs of dibenzothiophene // *Applied and Environmental Microbiology* – 1995. – V. 61 – № 12 – P.4362–4366.
152. Konishi J., Ishii Y., Onaka T., Okumura K., Suzuki M. Thermophilic carbon-sulfur-bond-targeted biodesulfurization // *Applied and Environmental Microbiology* – 1997. – V. 63 – № 8 – P.3164–3169.
153. Zhang Q., Tong M.Y., Li Y.S., Gao H.J., Fang X.C. Extensive desulfurization of diesel by *Rhodococcus erythropolis* // *Biotechnology Letters* – 2006. – V. 29 – № 1 – P.123–127.

154. Ishii Y., Kozaki S., Furuya T., Kino K., Kirimura K. Thermophilic Biodesulfurization of Various Heterocyclic Sulfur Compounds and Crude Straight-Run Light Gas Oil Fraction by a Newly Isolated Strain *Mycobacterium phlei* WU-0103 // *Current Microbiology* – 2005. – V. 50 – № 2 – P.63–70.
155. Chang J.H., Kim Y.J., Lee B.H., Cho K.-S., Ryu H.W., Chang Y.K., Chang H.N. Production of a Desulfurization Biocatalyst by Two-Stage Fermentation and Its Application for the Treatment of Model and Diesel Oils // *Biotechnology Progress* – 2001. – V. 17 – № 5 – P.876–880.
156. Guobin S., Huaiying Z., Jianmin X., Guo C., Wangliang L., Huizhou L. Biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil with *Pseudomonas delafieldii* R-8 from high density culture // *Biochemical Engineering Journal* – 2006. – V. 27 – № 3 – P.305–309.
157. Hasannia S., Kazemeini M., Rashidi A., Seif A. The oxidative desulfurization process performed upon a model fuel utilizing modified molybdenum based nanocatalysts: Experimental and density functional theory investigations under optimally prepared and operated conditions // *Applied Surface Science* – 2020. – V. 527 – P.146798.
158. Cao Y., Wang H., Ding R., Wang L., Liu Z., Lv B. Highly efficient oxidative desulfurization of dibenzothiophene using Ni modified MoO₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General* – 2020. – V. 589 – P.117308.
159. Kareem Y.S., Ammar S.H., Darwash R.A. Microwave-induced catalytic oxidative desulfurization of gasoil fraction over phosphotungstic acid-based magnetic silica (Ni@SiO₂/PWA) nanocatalyst // *Catalysis Communications* – 2020. – V. 136 – P.105926.
160. Liu W., Li T., Yu G., Wang J., Zhou Z., Ren Z. One-pot oxidative desulfurization of fuels using dual-acidic deep eutectic solvents // *Fuel* – 2020. – V. 265 – P.116967.
161. Huang C., Wu P., Guo Y., Guo Y. Facile synthesis of mesoporous kaolin catalyst carrier and its application in deep oxidative desulfurization // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2020. – V. 306 – P.110415.
162. Wang Y., Zhang G., Guan T., Xu F., Wu J., Zhou E., Wang J., Li K. Ultra-Deep Oxidative Desulfurization of Model Oil Catalyzed by In Situ Carbon-Supported Vanadium Oxides Using Cumene Hydroperoxide as Oxidant // *ChemistrySelect* – 2020. – V. 5 – № 7 – P.2148–2156.

163. Safa M.A., Bouresli R., Al-Majren R., Al-Shamary T., Ma X. Oxidative desulfurization kinetics of refractory sulfur compounds in hydrotreated middle distillates // *Fuel* – 2019. – V. 239 – P.24–31.
164. Gu J., Liu M., Xun S., He M., Wu L., Zhu L., Wu X., Zhu W., Li H. Lipophilic decavanadate supported by three-dimensional porous carbon nitride catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Molecular Catalysis* – 2020. – V. 483 – P.110709.
165. Claußnitzer J., Bertleff B., Korth W., Albert J., Wasserscheid P., Jess A. Kinetics of Triphase Extractive Oxidative Desulfurization of Benzothiophene with Molecular Oxygen Catalyzed by HPA-5 // *Chemical Engineering & Technology* – 2020. – V. 43 – № 3 – P.465–475.
166. Dai L., Wei Y., Xu X., Wu P., Zhang M., Wang C., Li H., Zhang Q., Li H., Zhu W. Boron and Nitride Dual vacancies on Metal-Free Oxygen Doping Boron Nitride as Initiating Sites for Deep Aerobic Oxidative Desulfurization // *ChemCatChem* – 2020. – V. 12 – № 6 – P.1734–1742.
167. 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 $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysis // *RSC Advances* – 2015. – V. 5 – № 117 – P.96945–96952.
168. Ma C., Dai B., Liu P., Zhou N., Shi A., Ban L., Chen H. Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* – 2014. – V. 20 – № 5 – P.2769–2774.
169. Betiha M.A., Rabie A.M., Ahmed H.S., Abdelrahman A.A., El-Shahat M.F. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review // *Egyptian Journal of Petroleum* – 2018. – V. 27 – № 4 – P.715–730.
170. Li J., Yang Z., Li S., Jin Q., Zhao J. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* – 2020. – V. 82 – P.1–16.
171. Mao C., Zhao R., Li X., Gao X. Trifluoromethanesulfonic acid-based DESs as extractants and catalysts for removal of DBT from model oil // *RSC Advances* – 2017. – V. 7 – № 21 – P.12805–12811.

172. Krivtsov E.B., Golovko A.K. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture // *Petroleum Chemistry* – 2014. – V. 54 – № 1 – P.51–57.
173. Te M., Fairbridge C., Ring Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems // *Applied Catalysis A: General* – 2001. – V. 219 – № 1–2 – P.267–280.
174. 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 & Fuels* – 2000. – V. 14 – № 6 – P.1232–1239.
175. Piscopo C.G., Tochtermann J., Schwarzer M., Boskovic D., Maggi R., Maestri G., Loebbecke S. Titania supported on silica as an efficient catalyst for deep oxidative desulfurization of a model fuel with exceptionally diluted H₂O₂ // *Reaction Chemistry & Engineering* – 2018. – V. 3 – № 1 – P.13–16.
176. Alvarez-Amparán M.A., Guillén-Aguilar D., Cedeño-Caero L. MoWFe based catalysts to the oxidative desulfurization of refractory dibenzothiophene compounds: Fe promoting the catalytic performance // *Fuel Processing Technology* – 2020. – V. 198 – P.106233.
177. Muhammad Y., Shoukat A., Rahman A.U., Rashid H.U., Ahmad W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over Fe promoted Co–Mo/Al₂O₃ and Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts using hydrogen peroxide and formic acid as oxidants // *Chinese Journal of Chemical Engineering* – 2018. – V. 26 – № 3 – P.593–600.
178. Kamel L., Anbia M. Composite Beads of Molybdenum Oxide Supported on Textured Silicon as an Oxidative Desulfurization Nanocatalyst // *Silicon* – 2020. – V. 12 – № 6 – P.1325–1336.
179. Mokhtari B., Akbari A., Omidkhah M. Superior Deep Desulfurization of Real Diesel over MoO₃/Silica Gel as an Efficient Catalyst for Oxidation of Refractory Compounds // *Energy & Fuels* – 2019. – V. 33 – № 8 – P.7276–7286.
180. Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // *Pure and Applied Chemistry* – 2021. – V. 93 – № 2 – P.231–241.

181. Du Y., Zhou L., Liu Z., Guo Z., Wang X., Lei J. Designed formation of mesoscopic order of ionic liquid-based meso/macroporous Mo/TiO₂ materials for high-performance oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Journal* – 2020. – V. 387 – P.124056.
182. Palomeque-Santiago J.F., López-Medina R., Oviedo-Roa R., Navarrete-Bolaños J., Mora-Vallejo R., Montoya-de la Fuente J.A., Martínez-Magadán J.M. Deep oxidative desulfurization with simultaneous oxidative denitrogenation of diesel fuel and straight run gas oil // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2018. – V. 236 – P.326–337.
183. Feng Z., Zhu Y., Zhou Q., Wu Y., Wu T. Magnetic WO₃/Fe₃O₄ as catalyst for deep oxidative desulfurization of model oil // *Materials Science and Engineering: B* – 2019. – V. 240 – P.85–91.
184. Wang C., Li A., Xu J., Wen J., Zhang H., Zhang L. Preparation of WO₃/CNT catalysts in presence of ionic liquid [C₁₆mim]Cl and catalytic efficiency in oxidative desulfurization // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* – 2019. – V. 94 – № 10 – P.3403–3412.
185. Ma R., Guo J., Wang D., He M., Xun S., Gu J., Zhu W., Li H. Preparation of highly dispersed WO₃/few layer g-C₃N₄ and its enhancement of catalytic oxidative desulfurization activity // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2019. – V. 572 – P.250–258.
186. Rivoira L.P., Ledesma B.C., Juárez J.M., Beltramone A.R. Novel and simple one-pot method for the synthesis of TiO₂ modified-CMK-3 applied in oxidative desulfurization of refractory organosulfur compounds // *Fuel* – 2018. – V. 226 – P.498–507.
187. Zuo M., Huang X., Li J., Chang Q., Duan Y., Yan L., Xiao Z., Mei S., Lu S., Yao Y. Oxidative desulfurization in diesel via a titanium dioxide triggered thermocatalytic mechanism // *Catalysis Science & Technology* – 2019. – V. 9 – № 11 – P.2923–2930.
188. Wang H., Shi C., Chen S., Chen R., Sun P., Chen T. Hierarchically Mesoporous Titanosilicate Single-Crystalline Nanospheres for Room Temperature Oxidative-Adsorptive Desulfurization // *ACS Applied Nano Materials* – 2019. – V. 2 – № 10 – P.6602–6610.
189. Mello M.I.S. de, Sobrinho E. V., Teixeira da Silva V., Pergher S.B.C. Vanadium Incorporation in Montmorillonite Clays for Oxidative Diesel Desulfurization // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2018. – V. 57 – № 46 – P.15663–15669.

190. Coletti A., Sabuzi F., Floris B., Galloni P., Conte V. Efficient and sustainable V-catalyzed oxidative desulfurization of fuels assisted by ionic liquids // *Journal of Fuel Chemistry and Technology* – 2018. – V. 46 – № 9 – P.1121–1129.
191. Mello M.I.S. de, Sobrinho E. V., Silva V.L.S.T. da, Pergher S.B.C. V or Mn zeolite catalysts for the oxidative desulfurization of diesel fractions using dibenzothiophene as a probe molecule: Preliminary study // *Molecular Catalysis* – 2020. – V. 482 – P.100495.
192. Rivoira L., Juárez J., Martínez M.L., Beltramone A. Iron-modified mesoporous materials as catalysts for ODS of sulfur compounds // *Catalysis Today* – 2020. – V. 349 – P.98–105.
193. Abdul-Kadhim W., Deraman M.A., Abdullah S.B., Tajuddin S.N., Yusoff M.M., Taufiq-Yap Y.H., Rahim M.H.A. Efficient and reusable iron-zinc oxide catalyst for oxidative desulfurization of model fuel // *Journal of Environmental Chemical Engineering* – 2017. – V. 5 – № 2 – P.1645–1656.
194. Tireli A.A., Rosário Guimarães I. do, Mello Mattos de Castro G., Gonçalves M.A., Castro Ramalho T. de, Guerreiro M.C. Iron and molybdenum mixed oxide supported on Al-PILC for the catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene in simulated diesel fuel // *Environmental Science and Pollution Research* – 2020. – V. 27 – № 13 – P.14963–14976.
195. Cedeño-Caero L., Gomez-Bernal H., Fraustro-Cuevas A., Guerra-Gomez H.D., Cuevas-Garcia R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts // *Catalysis Today* – 2008. – V. 133–135 – P.244–254.
196. Dou J., Zeng H.C. Integrated Networks of Mesoporous Silica Nanowires and Their Bifunctional Catalysis–Sorption Application for Oxidative Desulfurization // *ACS Catalysis* – 2014. – V. 4 – № 2 – P.566–576.
197. Kim S.N., Kim J., Kim H.Y., Cho H.Y., Ahn W.S. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125 // *Catalysis Today* – 2013. – V. 204 – P.85–93.
198. McNamara N.D., Hicks J.C. Chelating Agent-Free, Vapor-Assisted Crystallization Method to Synthesize Hierarchical Microporous/Mesoporous MIL-125 (Ti) // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2015. – V. 7 – № 9 – P.5338–5346.
199. Masoomi M.Y., Bagheri M., Morsali A. Application of Two Cobalt-Based Metal–Organic Frameworks as Oxidative Desulfurization Catalysts // *Inorganic Chemistry* – 2015. – V. 54 – № 23 – P.11269–11275.

200. Zhang X., Huang P., Liu A., Zhu M. A metal–organic framework for oxidative desulfurization: UIO-66(Zr) as a catalyst // *Fuel* – 2017. – V. 209 – P.417–423.
201. Hao L., Hurlock M.J., Li X., Ding G., Kriegsman K.W., Guo X., Zhang Q. Efficient oxidative desulfurization using a mesoporous Zr-based MOF // *Catalysis Today* – 2020. – V. 350 – P.64–70.
202. Zheng H.-Q., Zeng Y.-N., Chen J., Lin R.-G., Zhuang W.-E., Cao R., Lin Z.-J. Zr-Based Metal–Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Activity for Ultradeep Oxidative Desulfurization: Mechanism of H₂O₂ Decomposition // *Inorganic Chemistry* – 2019. – V. 58 – № 10 – P.6983–6992.
203. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review) // *Applied Catalysis* – 1983. – V. 5 – № 2 – P.135–150.
204. Nisar A., Lu Y., Zhuang J., Wang X. Polyoxometalate Nanocone Nanoreactors: Magnetic Manipulation and Enhanced Catalytic Performance // *Angewandte Chemie International Edition* – 2011. – V. 50 – № 14 – P.3187–3192.
205. Wang S.S., Yang G.Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions // *Chemical Reviews* – 2015. – V. 115 – № 11 – P.4893–4962.
206. Rafiee E., Eavani S. Heterogenization of heteropoly compounds: a review of their structure and synthesis // *RSC Advances* – 2016. – V. 6 – № 52 – P.46433–46466.
207. Barton T.J., Bull L.M., Klemperer W.G., Loy D.A., McEnaney B., Misono M., Monson P.A., Pez G., Scherer G.W., Vartuli J.C., Yaghi O.M. Tailored Porous Materials // *Chemistry of Materials* – 1999. – V. 11 – № 10 – P.2633–2656.
208. Kozhevnikov I. V. Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis // *Catalysis Reviews* – 1995. – V. 37 – № 2 – P.311–352.
209. Li B., Ma W., Liu J., Han C., Zuo S., Li X. Synthesis of the well-ordered hexagonal mesoporous silicate incorporated with phosphotungstic acid through a novel method and its catalytic performance on the oxidative desulfurization reaction // *Catalysis Communications* – 2011. – V. 13 – № 1 – P.101–105.

210. Ribeiro S.O., Granadeiro C.M., Almeida P.L., Pires J., Capel-Sanchez M.C., Campos-Martin J.M., Gago S., Castro B. de, Balula S.S. Oxidative desulfurization strategies using Keggin-type polyoxometalate catalysts: Biphasic versus solvent-free systems // *Catalysis Today* – 2019. – V. 333 – P.226–236.
211. Estephane G., Lancelot C., Blanchard P., Dufaud V., Chambrey S., Nuns N., Toufaily J., Hamiye T., Lamonier C. W-SBA based materials as efficient catalysts for the ODS of model and real feeds: Improvement of their lifetime through active phase encapsulation // *Applied Catalysis A: General* – 2019. – V. 571 – P.42–50.
212. Gao Y., Cheng L., Gao R., Hu G., Zhao J. Deep desulfurization of fuels using supported ionic liquid-polyoxometalate hybrid as catalyst: A comparison of different types of ionic liquids // *Journal of Hazardous Materials* – 2021. – V. 401 – P.123267.
213. Khodadadi Dizaji A., Mortaheb H.R., Mokhtarani B. Complete oxidative desulfurization using graphene oxide-based phosphomolybdic acid catalyst: Process optimization by two phase mass balance approach // *Chemical Engineering Journal* – 2018. – V. 335 – P.362–372.
214. Tarlani A., Abedini M., Nemati A., Khabaz M., Amini M.M. Immobilization of Keggin and Preyssler tungsten heteropolyacids on various functionalized silica // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2006. – V. 303 – № 1 – P.32–38.
215. Chamack M., Mahjoub A.R., Aghayan H. Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Research and Design* – 2015. – V. 94 – P.565–572.
216. Liao X., Huang Y., Zhou Y., Liu H., Cai Y., Lu S., Yao Y. Homogeneously dispersed HPW/graphene for high efficient catalytic oxidative desulfurization prepared by electrochemical deposition. // *Applied Surface Science* – 2019. – V. 484 – P.917–924.
217. Kim Y., Shanmugam S. Polyoxometalate–Reduced Graphene Oxide Hybrid Catalyst: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2013. – V. 5 – № 22 – P.12197–12204.
218. Dizaji A.K., Mokhtarani B., Mortaheb H.R. Deep and fast oxidative desulfurization of fuels using graphene oxide-based phosphotungstic acid catalysts // *Fuel* – 2019. – V. 236 – P.717–729.

219. 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. – V. 231 – P.82–91.
220. Yue D., Jiaheng L., Lina Z., Ran G.Z., Xiaodi D., Junsheng L. Highly efficient deep desulfurization of fuels by meso/macroporous $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ at room temperature // *Materials Research Bulletin* – 2018. – V. 105 – P.210–219.
221. Wei P., Yang Y., Li W., Li G. Keggin-POM@rht-MOF-1 composite as heterogeneous catalysts towards ultra-deep oxidative fuel desulfurization // *Fuel* – 2020. – V. 274 – P.117834.
222. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C., Perez-Presas P., Fierro J.L.G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* – 2010. – V. 85 – № 7 – P.879–890.
223. Wang Y., Wu J., Zhou E., Wang J., Li K. Deep oxidative desulfurization of model fuels with sulfonated polystyrene as catalyst in ionic liquids // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* – 2020. – V. 115 – P.128–134.
224. Li S.-W., Wang W., Zhao J.-S. Catalytic oxidation of DBT for ultra-deep desulfurization under MoO_3 modified magnetic catalyst: The comparison influence on various morphologies of MoO_3 // *Applied Catalysis A: General* – 2020. – V. 602 – P.117671.
225. Julião D., Gomes A.C., Cunha-Silva L., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., Castro B. de, Gonçalves I.S., Balula S.S. A sustainable peroxophosphomolybdate/ H_2O_2 system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated and real high-sulfur diesels // *Applied Catalysis A: General* – 2020. – V. 589 – P.117154.
226. Jiang W., Zhu W., Chang Y., Li H., Chao Y., Xiong J., Liu H., Yin S. Oxidation of Aromatic Sulfur Compounds Catalyzed by Organic Hexacyanoferrates in Ionic Liquids with a Low Concentration of H_2O_2 as an Oxidant // *Energy & Fuels* – 2014. – V. 28 – № 4 – P.2754–2760.
227. Zhang L., Song S., Yang N., Tantai X., Xiao X., Jiang B., Sun Y. Porous Hybrid Nanoflower Self-Assembled from Polyoxometalate and Polyionene for Efficient Oxidative Desulfurization // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2019. – V. 58 – № 9 – P.3618–3629.

228. Yue D., Lei J., Peng Y., Li J., Du X. Three-dimensional ordered phosphotungstic acid/TiO₂ with superior catalytic activity for oxidative desulfurization // *Fuel* – 2018. – V. 226 – P.148–155.
229. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. Oxidative desulfurization of fuel oil // *Applied Catalysis A: General* – 2003. – V. 253 – № 1 – P.91–99.
230. Bolla M.K., Choudhury H.A., Moholkar V.S. Mechanistic Features of Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2012. – V. 51 – № 29 – P.9705–9712.
231. Bhasarkar J.B., Singh M., Moholkar V.S. Mechanistic insight into phase transfer agent assisted ultrasonic desulfurization // *RSC Advances* – 2015. – V. 5 – № 125 – P.102953–102964.
232. Choi A.E.S., Roces S., Dugos N., Wan M.W. Oxidation by H₂O₂ of bezothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization // *Fuel* – 2016. – V. 180 – P.127–136.
233. Morshedy A.S., Naggar A.M.A. El, Tawfik S.M., Sif El-Din O.I., Hassan S.I., Hashem A.I. Photoassisted Desulfurization Induced by Visible-Light Irradiation for the Production of Ultra-Low Sulfur Diesel Fuel Using Nanoparticles of CdO // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2016. – V. 120 – № 46 – P.26350–26362.
234. Sahragard H., Khosravi-Nikou M.R., Maddahi M.H. An optimization of process parameters for deep desulfurization of model fuel by ZSM-5/ZnO photocatalyst using response surface method // *Petroleum Science and Technology* – 2017. – V. 35 – № 19 – P.1879–1887.
235. Gao X., Fei J., Shang Y., Fu F. Desulfurization of liquid hydrocarbon fuels via Cu₂O catalyzed photo-oxidation coupled with liquid–liquid extraction // *Chinese Journal of Chemical Engineering* – 2018. – V. 26 – № 7 – P.1508–1512.
236. Wang X., Li F., Liu J., Kou C., Zhao Y., Hao Y., Zhao D. Preparation of TiO₂ in Ionic Liquid via Microwave Radiation and in Situ Photocatalytic Oxidative Desulfurization of Diesel Oil // *Energy & Fuels* – 2012. – V. 26 – № 11 – P.6777–6782.
237. Chen Y., Shen C., Wang J., Xiao G., Luo G. Green Synthesis of Ag–TiO₂ Supported on Porous Glass with Enhanced Photocatalytic Performance for Oxidative Desulfurization and Removal of Dyes under Visible Light // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* – 2018. – V. 6 – № 10 – P.13276–13286.

238. Lin F., Zhang Y., Wang L., Zhang Y., Wang D., Yang M., Yang J., Zhang B., Jiang Z., Li C. Highly efficient photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds and dyes on TiO₂ with dual cocatalysts Pt and RuO₂ // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2012. – V. 127 – P.363–370.
239. Khayyat S., Selva Roselin L. Photocatalytic degradation of benzothiophene and dibenzothiophene using supported gold nanoparticle // *Journal of Saudi Chemical Society* – 2017. – V. 21 – № 3 – P.349–357.
240. Zhou X., Wang T., Liu H., Gao X., Wang C., Wang G. Desulfurization through Photocatalytic Oxidation: A Critical Review // *ChemSusChem* – 2021. – V. 14 – № 2 – P.492–511.
241. Singh S.K., Savoy A.W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview // *Journal of Molecular Liquids* – 2020. – V. 297 – P.112038.
242. Moreno D., Gonzalez-Miquel M., Ferro V.R., Palomar J. Molecular and Thermodynamic Properties of Zwitterions versus Ionic Liquids: A Comprehensive Computational Analysis to Develop Advanced Separation Processes // *ChemPhysChem* – 2018. – V. 19 – № 7 – P.801–815.
243. Ohno H., Yoshizawa-Fujita M., Kohno Y. Design and properties of functional zwitterions derived from ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2018. – V. 20 – № 16 – P.10978–10991.
244. Zhu W., Huang W., Li H., Zhang M., Jiang W., Chen G., Han C. Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels // *Fuel Processing Technology* – 2011. – V. 92 – № 10 – P.1842–1848.
245. Li H., Bhadury P.S., Song B., Yang S. Immobilized functional ionic liquids: efficient, green, and reusable catalysts // *RSC Advances* – 2012. – V. 2 – № 33 – P.12525.
246. Liang X., Yang J. Synthesis of a novel multi –SO₃H functionalized ionic liquid and its catalytic activities for biodiesel synthesis // *Green Chem.* – 2010. – V. 12 – № 2 – P.201–204.
247. Fehér C., Kriván E., Hancsók J., Skoda-Földes R. Oligomerisation of isobutene with silica supported ionic liquid catalysts // *Green Chem.* – 2012. – V. 14 – № 2 – P.403–409.
248. Amarasekara A.S. Acidic Ionic Liquids // *Chemical Reviews* – 2016. – V. 116 – № 10 – P.6133–6183.

249. Vafaezadeh M., Alinezhad H. Brønsted acidic ionic liquids: Green catalysts for essential organic reactions // *Journal of Molecular Liquids* – 2016. – V. 218 – P.95–105.
250. Player L.C., Chan B., Lui M.Y., Masters A.F., Maschmeyer T. Toward an Understanding of the Forces Behind Extractive Desulfurization of Fuels with Ionic Liquids // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* – 2019. – V. 7 – № 4 – P.4087–4093.
251. Chen X., Yuan S., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Zhang J., Yu L., Yu G. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids // *Separation and Purification Technology* – 2014. – V. 133 – P.187–193.
252. Abdullah S.B. Ionic Liquids for Desulphurization: A Review InTech, 2018.
253. Zhou J., Mao J., Zhang S. Ab initio calculations of the interaction between thiophene and ionic liquids // *Fuel Processing Technology* – 2008. – V. 89 – № 12 – P.1456–1460.
254. Nie Y., Li C., Meng H., Wang Z. N,N-dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids: Their extractive performance for thiophene series compounds from fuel oils versus the length of alkyl group // *Fuel Processing Technology* – 2008. – V. 89 – № 10 – P.978–983.
255. Su B.M., Zhang S., Zhang Z.C. Structural Elucidation of Thiophene Interaction with Ionic Liquids by Multinuclear NMR Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2004. – V. 108 – № 50 – P.19510–19517.
256. Hansmeier A.R., Meindersma G.W., Haan A.B. de Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids // *Green Chemistry* – 2011. – V. 13 – № 7 – P.1907.
257. Liu X., Zhou G., Zhang X., Zhang S. Molecular dynamics simulation of desulfurization by ionic liquids // *AIChE Journal* – 2010. – V. 56 – № 11 – P.2983–2996.
258. Nie Y., Li C., Sun A., Meng H., Wang Z. Extractive Desulfurization of Gasoline Using Imidazolium-Based Phosphoric Ionic Liquids // *Energy & Fuels* – 2006. – V. 20 – № 5 – P.2083–2087.
259. Li J., Lei X.J., Tang X.D., Zhang X.P., Wang Z.Y., Jiao S. Acid Dicationic Ionic Liquids as Extractants for Extractive Desulfurization // *Energy & Fuels* – 2019. – V. 33 – № 5 – P.4079–4088.

260. Asumana C., Yu G., Li X., Zhao J., Liu G., Chen X. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids // *Green Chemistry* – 2010. – V. 12 – № 11 – P.2030.
261. Lu X., Yue L., Hu M., Cao Q., Xu L., Guo Y., Hu S., Fang W. Piperazinium-Based Ionic Liquids with Lactate Anion for Extractive Desulfurization of Fuels // *Energy & Fuels* – 2014. – V. 28 – № 3 – P.1774–1780.
262. Elwan H.A., Zaky M.T., Farag A.S., Soliman F.S., Ezel Dean Hassan M. A coupled extractive-oxidative process for desulfurization of gasoline and diesel fuels using a bifunctional ionic liquid // *Journal of Molecular Liquids* – 2017. – V. 248 – P.549–555.
263. 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. – V. 48 – № 17 – P.2582–2588.
264. Wilfred C.D., Kiat C.F., Man Z., Bustam M.A., Mutalib M.I.M., Phak C.Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids // *Fuel Processing Technology* – 2012. – V. 93 – № 1 – P.85–89.
265. Jian-long W., Zhao D., Zhou E., Dong Z. Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids // *Journal of Fuel Chemistry and Technology* – 2007. – V. 35 – № 3 – P.293–296.
266. Wang Q., Zhang T., Zhang S., Fan Y., Chen B. Extractive desulfurization of fuels using trialkylamine-based protic ionic liquids // *Separation and Purification Technology* – 2020. – V. 231 – P.115923.
267. Rodríguez-Cabo B., Rodríguez H., Rodil E., Arce A., Soto A. Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids // *Fuel* – 2014. – V. 117 – P.882–889.
268. Yu F., Liu C., Yuan B., Xie P., Xie C., Yu S. Energy-efficient extractive desulfurization of gasoline by polyether-based ionic liquids // *Fuel* – 2016. – V. 177 – P.39–45.
269. Chen X., Liu G., Yuan S., Asumana C., Wang W., Yu G. Extractive Desulfurization of Fuel Oils with Thiazolium-Based Ionic Liquids // *Separation Science and Technology* – 2012. – V. 47 – № 6 – P.819–826.
270. Jiang W., Zhu W., Chang Y., Li H. Temperature-responsive ionic liquid extraction and separation of the aromatic sulfur compounds // *Fuel* – 2015. – V. 140 – P.590–596.

271. 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 Adv.* – 2014. – V. 4 – № 67 – P.35302–35317.
272. Ren Z., Wei L., Zhou Z., Zhang F., Liu W. Extractive Desulfurization of Model Oil with Protic Ionic Liquids // *Energy & Fuels* – 2018. – V. 32 – № 9 – P.9172–9181.
273. Liu C., He Q., Zhang Z., Su Y., Xu R., Hu B. Efficient Extractive Desulfurization of Fuel Oils Using N-Pyrrolidone/Alkylphosphate-Based Ionic Liquids // *Chinese Journal of Chemistry* – 2014. – V. 32 – № 5 – P.410–416.
274. Dharaskar S.A., Wasewar K.L., Varma M.N., Shende D.Z. Synthesis, characterization, and application of 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate for extractive desulfurization of liquid fuel // *Environmental Science and Pollution Research* – 2016. – V. 23 – № 10 – P.9284–9294.
275. Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2017. – V. 76 – P.1534–1549.
276. Mai N.L., Ahn K., Koo Y.M. Methods for recovery of ionic liquids-A review // *Process Biochemistry* – 2014. – V. 49 – № 5 – P.872–881.
277. Hao Y., Hao Y., Ren J., Wu B., Wang X., Zhao D., Li F. Extractive/catalytic oxidative mechanisms over [Hnmp]Cl_xFeCl₃ ionic liquids towards the desulfurization of model oils // *New Journal of Chemistry* – 2019. – V. 43 – № 20 – P.7725–7732.
278. Jiang W., Zhu K., Li H., Zhu L., Hua M., Xiao J., Wang C., Yang Z., Chen G., Zhu W., Li H., Dai S. Synergistic effect of dual Brønsted acidic deep eutectic solvents for oxidative desulfurization of diesel fuel // *Chemical Engineering Journal* – 2020. – V. 394 – P.124831.
279. 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. – V. 279 – P.220–225.
280. Wang L., Wang H., Wang Y. Research of desulfurization of dibenzothiophene with SO₃H-functionalized morpholine heteropolyacid ionic liquid catalyst // *Journal of Molecular Structure* – 2020. – V. 1220 – P.128779.

281. Jiang B., Yang H., Zhang L., Zhang R., Sun Y., Huang Y. Efficient oxidative desulfurization of diesel fuel using amide-based ionic liquids // *Chemical Engineering Journal* – 2016. – V. 283 – P.89–96.
282. Akopyan A., Eseva E., Polikarpova P., Kedalo A., Vutolkina A., Glotov A. Deep Oxidative Desulfurization of Fuels in the Presence of Brønsted Acidic Polyoxometalate-Based Ionic Liquids // *Molecules* – 2020. – V. 25 – № 3 – P.536.
283. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., García P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity // *Applied Catalysis A: General* – 2008. – V. 334 – № 1–2 – P.366–373.
284. Bunton C.A., Lewis T.A., Llewellyn D.R. Tracer studies in the formation and reactions of organic per-acids / // *Journal of the Chemical Society (Resumed)* – 1956. – P.1226.
285. Bartlewicz O., Dąbek I., Szymańska A., Maciejewski H. Heterogeneous Catalysis with the Participation of Ionic Liquids // *Catalysts* – 2020. – V. 10 – № 11 – P.1227.
286. Meyer C. *Chemical Engineering of Ionic Liquid Processes* Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2015. – 107–144p.
287. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann. *Supported Ionic Liquids* - Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, 496p.
288. Haumann M. *Catalysis in Ionic Liquids: From Catalyst Synthesis to Application*. Chapter 7. SILP and SCILL Catalysis – 410–432p.
289. Romanovsky B. V, Tarkhanova I.G. Supported ionic liquids in catalysis // *Russian Chemical Reviews* – 2017. – V. 86 – № 5 – P.444–458.
290. Steinrück H.-P., Wasserscheid P. *Ionic Liquids in Catalysis* // *Catalysis Letters* – 2015. – V. 145 – № 1 – P.380–397.
291. Naicker L., Friedrich H.B., Govender A., Mohlala P. The effect of ionic liquid on alumina supported copper catalysts for the competitive hydrogenation of octanal in the presence of octene // *Applied Catalysis A: General* – 2018. – V. 562 – P.37–48.

292. Friedrich M.F., Lucas M., Claus P. Selective hydrogenation of propyne on a solid Pd/Al₂O₃ catalyst modified with ionic liquid layer (SCILL) // *Catalysis Communications* – 2017. – V. 88 – P.73–76.
293. Mondal P., Chatterjee S., Nurjamal K., Maity S., Bhaumik A., Brahmachari G., Ghosh P., Mukhopadhyay C. Nano-SiO₂@[DABCO(CH₂CH₂CO₂H)]⁺[Br][−] as an efficient and recyclable SCILL for water mediated facile synthesis of thiol-substituted N-aryl pentasubstituted pyrroles // *Catalysis Communications* – 2020. – V. 139 – P.105966.
294. Steinrück H.P., Libuda J., Wasserscheid P., Cremer T., Kolbeck C., Laurin M., Maier F., Sobota M., Schulz P.S., Stark M. Surface Science and Model Catalysis with Ionic Liquid-Modified Materials // *Advanced Materials* – 2011. – V. 23 – № 22–23 – P.2571–2587.
295. Arras J., Paki E., Roth C., Radnik J., Lucas M., Claus P. How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2010. – V. 114 – № 23 – P.10520–10526.
296. Arras J., Steffan M., Shayeghi Y., Ruppert D., Claus P. Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers // *Green Chemistry* – 2009. – V. 11 – № 5 – P.716.
297. Kernchen U., Etzold B., Korth W., Jess A. Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) – A New Concept to Improve Selectivity Illustrated by Hydrogenation of Cyclooctadiene // *Chemical Engineering & Technology* – 2007. – V. 30 – № 8 – P.985–994.
298. Xu Z., Wan H., Miao J., Han M., Yang C., Guan G. Reusable and efficient polystyrene-supported acidic ionic liquid catalyst for esterifications // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2010. – V. 332 – № 1–2 – P.152–157.
299. Li L.X., Ling Q.L., Liu Z.L., Xing X.D., Zhu X.Q., Meng X. Reusable and Efficient Polystyrene-supported Acidic Ionic Liquid Catalyst for Mononitration of Aromatic Compounds // *Bulletin of the Korean Chemical Society* – 2012. – V. 33 – № 10 – P.3373–3377.
300. Zhang Q., Luo J., Wei Y. A silica gel supported dual acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of amidoalkyl naphthols // *Green Chemistry* – 2010. – V. 12 – № 12 – P.2246.

301. Wang G., Yu N., Peng L., Tan R., Zhao H., Yin D., Qiu H., Fu Z., Yin D. Immobilized Chloroferrate Ionic Liquid: An Efficient and Reusable Catalyst for Synthesis of Diphenylmethane and its Derivatives // *Catalysis Letters* – 2008. – V. 123 – № 3–4 – P.252–258.
302. Lijewski M., Hogg J.M., Swadźba-Kwaśny M., Wasserscheid P., Haumann M. Coating of Pd/C catalysts with Lewis-acidic ionic liquids and liquid coordination complexes – SCILL induced activity enhancement in arene hydrogenation // *RSC Advances* – 2017. – V. 7 – № 44 – P.27558–27563.
303. Pavel O.D., Podolean I., Parvulescu V.I., Taylor S.F.R., Manyar H.G., Ralphs K., Goodrich P., Hardacre C. Impact of SCILL catalysts for the S–S coupling of thiols to disulfides // *Faraday Discussions* – 2018. – V. 206 – P.535–547.
304. Barth T., Korth W., Jess A. Selectivity-Enhancing Effect of a SCILL Catalyst in Butadiene Hydrogenation // *Chemical Engineering & Technology* – 2017. – V. 40 – № 2 – P.395–404.
305. Podolean I., Pavel O.D., Manyar H.G., Taylor S.F.R., Ralphs K., Goodrich P., Pârvulescu V.I., Hardacre C. SCILLs as selective catalysts for the oxidation of aromatic alcohols // *Catalysis Today* – 2019. – V. 333 – P.140–146.
306. 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. – V. 31 – № 9 – P.10196–10205.
307. Li X., Zhang J., Zhou F., Wang Y., Yuan X., Wang H. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel by hydrogen peroxide: Catalysis of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ immobilized on the ionic liquid modified SiO_2 // *Molecular Catalysis* – 2018. – V. 452 – P.93–99.
308. Ivanin I.A., Ali-Zade A.G., Golubeva E.N., Zubanova E.M., Zelikman V.M., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. CuCl-based SILCs in the thiophene oxidation – Experimental and DFT-assisted study // *Molecular Catalysis* – 2020. – V. 484 – P.110727.
309. Xun S., Zhu W., Chang Y., Li H., Zhang M., Jiang W., Zheng D., Qin Y., Li H. Synthesis of supported $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^-$ based ionic liquid catalyst induced solvent-free oxidative deep-desulfurization of fuels // *Chemical Engineering Journal* – 2016. – V. 288 – P.608–617.

310. Ali-Zade A.G., Buryak A.K., Zelikman V.M., Oskolok K. V., Tarkhanova I.G. SILCs in oxidative desulfurization: effect of support and heteropolyanion // *New Journal of Chemistry* – 2020. – V. 44 – № 16 – P.6402–6410.
311. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2019. – V. 257 – P.117938.
312. Golubina E. V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Y. Chlorobenzene hydrodechlorination on bimetallic catalysts prepared by laser electrodispersion of NiPd alloy // *Pure and Applied Chemistry* – 2018. – V. 90 – № 11 – P.1685–1701.
313. Zhang B., Jiang Z., Li J., Zhang Y., Lin F., Liu Y., Li C. Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation for ultra-deep desulfurization of fuels // *Journal of Catalysis* – 2012. – V. 287 – P.5–12.
314. Chen L., Li F. Oxidation of Thiophene over Modified Alumina Catalyst under Mild Conditions // *Energy & Fuels* – 2010. – V. 24 – № 6 – P.3443–3445.
315. Langner R., Zundel G. FT-IR Investigation of Polarizable, Strong Hydrogen Bonds in Sulfonic Acid Sulfoxide, Phosphine Oxide, and Arsine Oxide Complexes in the Middle- and Far-Infrared Region // *The Journal of Physical Chemistry* – 1995. – V. 99 – № 32 – P.12214–12219.
316. 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. – V. 190 – P.1–9.
317. Gao H., Wu X., Sun D., Niu G., Guan J., Meng X., Liu C., Xia W., Song X. Preparation of core-shell $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ microspheres and oxidative desulfurization performance // *Dalton Transactions* – 2019. – V. 48 – № 17 – P.5749–5755.
318. Ranga Rao G., Rajkumar T., Varghese B. Synthesis and characterization of 1-butyl 3-methyl imidazolium phosphomolybdate molecular salt // *Solid State Sciences* – 2009. – V. 11 – № 1 – P.36–42.
319. Xie X., Han J., Wang H., Zhu X., Liu X., Niu Y., Song Z., Ge Q. Selective conversion of microcrystalline cellulose into hexitols over a $\text{Ru}/[\text{Bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst under mild conditions // *Catalysis Today* – 2014. – V. 233 – P.70–76.

320. Брыжин А.А., Буряк А.К., Гантман М.Г., Зеликман В.М., Шилина М.И., Тарханова И.Г. Гетерогенные катализаторы типа SILP с фосфорновольфрамовой кислотой для окислительной десульфурзации: влияние ионной жидкости // Кинетика и катализ – 2020. – Т. 61 – № 5 – С.688–699.
321. Haul R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie – 1982. – V. 86 – № 10 – P.957–957.
322. Boulicault J.E., Alves S., Cole R.B. Negative Ion MALDI Mass Spectrometry of Polyoxometalates (POMs): Mechanism of Singly Charged Anion Formation and Chemical Properties Evaluation // Journal of The American Society for Mass Spectrometry – 2016. – V. 27 – № 8 – P.1301–1313.
323. Kozhevnikov I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions // Chemical Reviews – 1998. – V. 98 – № 1 – P.171–198.
324. Jalil P.A., Faiz M., Tabet N., Hamdan N.M., Hussain Z. A study of the stability of tungstophosphoric acid, $H_3PW_{12}O_{40}$, using synchrotron XPS, XANES, hexane cracking, XRD, and IR spectroscopy // Journal of Catalysis – 2003. – V. 217 – № 2 – P.292–297.
325. Li J., Luo L., Tan W., Wang H., Yang M., Jiang F., Yang W. The comparative study of two reusable phosphotungstic acid salts/reduced graphene oxides composites with enhanced photocatalytic activity // Environmental Science and Pollution Research – 2019. – V. 26 – № 33 – P.34248–34260.
326. Imran M., Zhou X., Ullah N., Liu Y.-N., Zeb A., Jiang N., Qazi U.Y., Yuan C.-Z., Xu A.-W. Catalytic Conversion of Biomass into Hydrocarbons over Noble-Metal-Free VO-Substituted Potassium Salt of Phosphotungstic Acid // ChemistrySelect – 2017. – V. 2 – № 27 – P.8625–8631.
327. Fiorio J.L., Braga A.H., Guedes C.L.B., Rossi L.M. Reusable Heterogeneous Tungstophosphoric Acid-Derived Catalyst for Green Esterification of Carboxylic Acids // ACS Sustainable Chemistry & Engineering – 2019. – V. 7 – № 19 – P.15874–15883.
328. Wang Y., Wang D., Tan M., Jiang B., Zheng J., Tsubaki N., Wu M. Monodispersed Hollow SO_3H -Functionalized Carbon/Silica as Efficient Solid Acid Catalyst for Esterification of Oleic Acid // ACS Applied Materials & Interfaces – 2015. – V. 7 – № 48 – P.26767–26775.

329. Adams L., Oki A., Grady T., McWhinney H., Luo Z. Preparation and characterization of sulfonic acid-functionalized single-walled carbon nanotubes // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* – 2009. – V.41 – № 4 – P.723–728.
330. Kang H.G., Lee K.M., Choi S., Nam B., Choi S.-A., Lee S.-C., Park J.-Y., Lee G.-W., Lee H.U., Lee Y.-C. Feasibility tests of $-\text{SO}_3\text{H}/-\text{SO}_3$ -functionalized magnesium phyllosilicate $[-\text{SO}_3\text{H}/-\text{SO}_3\text{-MP}]$ for environmental and bioenergy applications // *RSC Advances* – 2015. – V. 5 – № 78 – P.63271–63277.
331. García-López E.I., Marci G., Krivtsov I., Casado Espina J., Liotta L.F., Serrano A. Local Structure of Supported Keggin and Wells–Dawson Heteropolyacids and Its Influence on the Catalytic Activity // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2019. – V. 123 – № 32 – P.19513–19527.
332. Hernández-Cortez J.G., Manríquez M., Lartundo-Rojas L., López-Salinas E. Study of acid–base properties of supported heteropoly acids in the reactions of secondary alcohols dehydration // *Catalysis Today* – 2014. – V. 220–222 – P.32–38.
333. Molina J., Fernández J., Río A.I. del, Bonastre J., Cases F. Chemical, electrical and electrochemical characterization of hybrid organic/inorganic polypyrrole/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ coating deposited on polyester fabrics // *Applied Surface Science* – 2011. – V. 257 – № 23 – P.10056–10064.
334. Zatsepin D.A., Mack P., Wright A.E., Schmidt B., Fitting H.J. XPS analysis and valence band structure of a low-dimensional SiO_2/Si system after Si^+ ion implantation // *Physica status solidi (A)* – 2011. – V. 208 – № 7 – P.1658–1661.
335. Alam A.U., Howlader M.M.R., Deen M.J. Oxygen Plasma and Humidity Dependent Surface Analysis of Silicon, Silicon Dioxide and Glass for Direct Wafer Bonding // *ECS Journal of Solid State Science and Technology* – 2013. – V. 2 – № 12 – P.515–523.
336. Luo S.C., Sun S., Deorukhkar A.R., Lu J.T., Bhattacharyya A., Lin I.J.B. Ionic liquids and ionic liquid crystals of vinyl functionalized imidazolium salts // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21 – № 6 – P.1866–1873.
337. Zhu Z., Tain R., Rhodes C. A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution // *Canadian Journal of Chemistry* – 2003. – V. 81 – № 10 – P.1044–1050.

338. Silva M.J. da, Oliveira C.M. de Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts // *Current Catalysis* – 2018. – V. 7 – № 1 – P.26–34.
339. Yang H., Jiang B., Sun Y., Hao L., Huang Z., Zhang L. Synthesis and oxidative desulfurization of novel lactam-based Brønsted-Lewis acidic ionic liquids // *Chemical Engineering Journal* – 2016. – V. 306 – P.131–138.
340. Zhao D., Sun Z., Li F., Liu R., Shan H. Oxidative Desulfurization of Thiophene Catalyzed by $(C_4H_9)_4NBr \cdot 2C_6H_{11}NO$ Coordinated Ionic Liquid // *Energy & Fuels* – 2008. – V. 22 – № 5 – P.3065–3069.
341. Alheety M.A., Al-Jibori S.A., Karadağ A., Akbaş H., Ahmed M.H. A novel synthesis of MnO₂ nanoflowers as an efficient heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization of thiophenes // *Nano-Structures & Nano-Objects* – 2019. – V. 20 – P.100392.
342. Nowicki J., Wójcik J., Muszyński M., Woszczyński P. Ultra-deep removal of thiophene from model oil, catalyzed by amphiphilic ionic liquids in reverse micellar system // *Catalysis Communications* – 2019. – V. 132 – P.105811.
343. Yang C., Ji H., Chen C., Ma W., Zhao J. Desulfurization of thiophenes in oils into H₂SO₄ using molecular oxygen // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2018. – V. 235 – P.207–213.
344. Mohamed R.M., Aazam E.S. Preparation and characterization of core-shell polyaniline/mesoporous Cu₂O nanocomposites for the photocatalytic oxidation of thiophene // *Applied Catalysis A: General* – 2014. – V. 480 – P.100–107.
345. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Morozova V.P., Zelikman V.M., Tarkhanova I.G. W-containing oxide layers obtained on aluminum and titanium by PEO as catalysts in thiophene oxidation // *Applied Surface Science* – 2017. – V. 422 – P.1007–1014.
346. Chen L., Guo S., Zhao D. Oxidative Desulfurization of Simulated Gasoline over Metal Oxide-loaded Molecular Sieve // *Chinese Journal of Chemical Engineering* – 2007. – V. 15 – № 4 – P.520–523.
347. Chen X., Song D., Asumana C., Yu G. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2012. – V. 359 – P.8–13.

348. Lopes A.R., Scheer A. de P., Silva G.V., Yamamoto C.I. Pd-Impregnated activated carbon and treatment acid to remove sulfur and nitrogen from diesel // *Matéria (Rio de Janeiro)* – 2016. – V. 21 – № 2 – P.407–415.
349. Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S.A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M.L.H. Desulfurization of diesel via the H₂O₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2007. – V. 73 – № 3–4 – P.311–316.
350. 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. – V. 253 – P.309–316.
351. Dini Z., Afsharpour M., Tabar-Heydar K. UV-assisted functionalization of carbon nanotube for synthesis of efficient desulfurization catalysts (NH₂/COOH)-MWNT/MoO₃ // *Diamond and Related Materials* – 2019. – V. 91 – P.237–246.
352. Tian Y., Wang G., Long J., Cui J., Jin W., Zeng D. Ultra-deep oxidative desulfurization of fuel with H₂O₂ catalyzed by phosphomolybdic acid supported on silica // *Chinese Journal of Catalysis* – 2016. – V. 37 – № 12 – P.2098–2105.
353. Qin L., Zheng Y., Li D., Zhou Y., Zhang L., Zuhra Z. Phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized spherical millimeter-sized mesoporous γ -Al₂O₃ bead and its superior performance in oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Fuel* – 2016. – V. 181 – P.827–835.
354. Guo Z., Du Y., Lei J., Zhou L., Du X. Oxidative Desulfurization of Fuel Oil at Room Temperature Catalyzed by Ordered Meso-macroporous HPW/SiO₂ // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2019. – V. 34 – № 5 – P.1071–1076.
355. Du Y., Zhou L., Guo Z., Du X., Lei J. Preparation of ordered meso/macroporous HPW/titania-silica catalyst for efficient oxidative desulfurization of model fuel // *Journal of Porous Materials* – 2019. – V. 26 – № 4 – P.1069–1077.
356. Oh H.S., Kim J.J., Kim Y.H. Stabilization of hydrogen peroxide using tartaric acids in Fenton and Fenton-like oxidation // *Korean Journal of Chemical Engineering* – 2016. – V. 33 – № 3 – P.885–892.
357. Zhang H., Fei C., Zhang D., Tang F. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method // *Journal of Hazardous Materials* – 2007. – V. 145 – № 1–2 – P.227–232.

358. Pignatello J.J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide // *Environmental Science & Technology* – 1992. – V. 26 – № 5 – P.944–951.
359. Kreja L., Plewka A. Katalytische und elektrochemische Aktivität einiger Metall-Polyphthalocyanine // *Angewandte Makromolekulare Chemie* – 1982. – V. 102 – № 1 – P.45–58.
360. Kreja L. H₂O₂-Zerfall in Gegenwart von Polyeisenphthalocyaninen // *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly* – 1987. – V. 118 – № 6–7 – P.717–726.
361. Luna M.L., Alvarez-Amparán M.A., Cedeño-Caero L. Performance of WO–VO based catalysts for ODS of dibenzothiophene compounds // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* – 2019. – V. 95 – P.175–184.
362. Julião D., Mirante F., Ribeiro S.O., Gomes A.C., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., Castro B. de, Gonçalves I.S., Balula S.S. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels using homogeneous and SBA-15-supported peroxophosphotungstate catalysts // *Fuel* – 2019. – V. 241 – P.616–624.
363. Andevary H.H., Akbari A., Omidkhah M. High efficient and selective oxidative desulfurization of diesel fuel using dual-function [Omim]FeCl₄ as catalyst/extractant // *Fuel Processing Technology* – 2019. – V. 185 – P.8–17.
364. Banisharif F., Dehghani M.R., Capel-Sanchez M.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. – V. 333 – P.219–225.
365. Mirante F., Alves A.C., Julião D., Almeida P.L., Gago S., Valença R., Ribeiro J.C., Castro B. de, Granadeiro C.M., Balula S.S. Large-pore silica spheres as support for samarium-coordinated undecamolybdophosphate: Oxidative desulfurization of diesels // *Fuel* – 2020. – V. 259 – P.116213.
366. Julião D., Valença R., Ribeiro J.C., Castro B. de, Balula S.S. Efficient eco-sustainable ionic liquid-polyoxometalate desulfurization processes for model and real diesel // *Applied Catalysis A: General* – 2017. – V. 537 – P.93–99.

367. Rudnev V.S. Multiphase anodic layers and prospects of their application // *Protection of Metals* – 2008. – V. 44 – № 3 – P.263–272.
368. Jiang B.L. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys Elsevier, 2010. – 110–154p.
369. Shtefan V. V., Smirnova A.Y. Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu-containing oxide coatings on titanium using microarc oxidation // *Russian Journal of Electrochemistry* – 2015. – V. 51 – № 12 – P.1168–1175.
370. Rudnev V.S., Tyrina L.M., Ustinov A.Y., Vybornova S., Lukiyanchuk I.V. Comparative analysis of the composition, structure, and catalytic activity of the NiO-CuO-TiO₂ on Titanium and NiO-CuO-Al₂O₃ on aluminum composites // *Kinetics and Catalysis* – 2010. – V. 51 – № 2 – P.266–272.
371. Tikhov S., Chernykh G., Sadykov V., Salanov A., Alikina G., Tsybulya S., Lysov V. Honeycomb catalysts for clean-up of diesel exhausts based upon the anodic-spark oxidized aluminum foil // *Catalysis Today* – 1999. – V. 53 – № 4 – P.639–646.
372. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Pugachevsky M.A., Ustinov A.Y., Kirichenko E.A., Yarovaya T.P. The nanostructural catalytic composition CuMoO₄/TiO₂ + SiO₂/Ti for combustion of diesel soot // *Surface and Coatings Technology* – 2013. – V. 231 – P.144–148.
373. Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – V. 316 – № 2 – P.240–249.
374. Jiang X., Zhang L., Wybornov S., Staedler T., Hein D., Wiedenmann F., Krumm W., Rudnev V., Lukiyanchuk I. Highly Efficient Nanoarchitected Ni₅TiO₇ Catalyst for Biomass Gasification // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2012. – V. 4 – № 8 – P.4062–4066.
375. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Tulush A.I., Nedorozov P.M., Ustinov A.Y. WO_x, SiO₂, TiO₂/Ti composites, fabricated by means of plasma electrolytic oxidation, as catalysts of ethanol dehydration into ethylene / // *Russian Journal of Physical Chemistry A* – 2015. – V. 89 – № 6 – P.968–973.

376. Sadykov V., Sobyenin V., Mezentseva N., Alikina G., Vostrikov Z., Fedorova Y., Pelipenko V., Usoltsev V., Tikhov S., Salanov A., Bobrova L., Beloshapkin S., Ross J.R.H., Smorygo O., Ulyanitskii V., Rudnev V. Transformation of CH₄ and liquid fuels into syngas on monolithic catalysts // *Fuel* – 2010. – V. 89 – № 6 – P.1230–1240.
377. Vasilic R., Stojadinovic S., Radić N., Stefanov P., Dohčević-Mitrović Z., Grbić B. One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO₂ coatings // *Materials Chemistry and Physics* – 2015. – V. 151 – P.337–344.
378. Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z. Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO₃-loaded TiO₂ nano-porous layers // *Applied Catalysis A: General* – 2010. – V. 382 – № 2 – P.322–331.
379. Aneggi E., Cabbai V., Trovarelli A., Goi D. Potential of Ceria-Based Catalysts for the Oxidation of Landfill Leachate by Heterogeneous Fenton Process // *International Journal of Photoenergy* – 2012. – V. 2012 – P.1–8.
380. Abdelkader E. Fenton-like Catalytic Degradations of Neutral Red in Water Using Cerium Oxide Polishing Powder , 2018. – 129–132p.
381. Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedorozov P.M., Rudnev V.S. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // *Surface and Coatings Technology* – 2019. – V. 362 – P.132–140.
382. Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. Titanium-supported W-containing PEO layers enriched with Mn or Zn in oxidative desulfurization and the zwitterionic liquid effect // *Surface and Coatings Technology* – 2020. – V. 393 – P.125746.
383. Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. Влияние состава оксидных слоев, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования, на механизм пероксидного окисления сероорганических соединений // *Кинетика и катализ* – 2020. – Т. 61 – № 2 – С.262–270.
384. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Черных И.В., Васильева М.С. О влиянии электролита и пропиточного раствора на рост микрокристаллов на поверхности W-содержащих ПЭО-покрытий на титане при окислительном отжиге // *Физикохимия поверхности и защита материалов* – 2020. – Т. 56 – № 6 – С.651–659.

385. Can F., Courtois X., Duprez D. Tungsten-Based Catalysts for Environmental Applications // *Catalysts* – 2021. – V. 11 – № 6 – P.703.
386. Wang F.C.-Y., Robbins W.K., Sanzo F.P. Di, McElroy F.C. Speciation of Sulfur-Containing Compounds in Diesel by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography // *Journal of Chromatographic Science* – 2003. – V. 41 – № 10 – P.519–523.
387. Abdullah W.N.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Mokhtar W.N.A.W., Omar M.F. Catalytic oxidative desulfurization technology of supported ceria based catalyst: Physicochemical and mechanistic studies // *Journal of Cleaner Production* – 2017. – V. 162 – P.1455–1464.
388. Zhang J., Wang A., Li X., Ma X. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃PMo₁₂O₄₀ // *Journal of Catalysis* – 2011. – V. 279 – № 2 – P.269–275.
389. Cheng S., Liu Y., Gao J., Wang L., Liu X., Gao G., Wu P., He M. Catalytic Oxidation of Benzothiophene and Dibenzothiophene in Model Light Oil Ti-MWW // *Chinese Journal of Catalysis* – 2006. – V. 27 – № 7 – P.547–549.
390. Moslemi A., Najafi Chermahini A., Najafi Sarpiri J., Rezaei S., Barati M. VOHPO₄•5H₂O/KIT-6 composites: Preparation and their application in extractive and catalytic oxidation desulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* – 2019. – V. 97 – P.237–246.
391. Feng Y., Lee P.-H., Wu D., Zhou Z., Li H., Shih K. Degradation of contaminants by Cu⁺-activated molecular oxygen in aqueous solutions: Evidence for cupryl species (Cu³⁺) // *Journal of Hazardous Materials* – 2017. – V. 331 – P.81–87.
392. Hwang S., Huling S.G., Ko S. Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers // *Chemosphere* – 2010. – V. 78 – № 5 – P.563–568.
393. Li F., Wu B., Liu R., Wang X., Chen L., Zhao D. An inexpensive N-methyl-2-pyrrolidone-based ionic liquid as efficient extractant and catalyst for desulfurization of dibenzothiophene // *Chemical Engineering Journal* – 2015. – V. 274 – P.192–199.
394. Liu T., Wang L., Lu X., Fan J., Cai X., Gao B., Miao R., Wang J., Lv Y. Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn₂S₄: adsorption, active species, and pathways // *RSC Advances* – 2017. – V. 7 – № 20 – P.12292–12300.

395. Georgaki I., Vasilaki E., Katsarakis N. A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO_2 & ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation // *American Journal of Analytical Chemistry* – 2014. – V. 05 – № 08 – P.518–534.
396. Ahmad M., Teel A.L., Furman O.S., Reed J.I., Watts R.J. Oxidative and Reductive Pathways in Iron-Ethylenediaminetetraacetic Acid-Activated Persulfate Systems // *Journal of Environmental Engineering* – 2012. – V. 138 – № 4 – P.411–418.
397. Palominos R., Freer J., Mondaca M.A., Mansilla H.D. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – 2008. – V. 193 – № 2–3 – P.139–145.
398. Qin Y., Cui Y., Tian Z., Wu Y., Li Y. Synthesis of Ag@AgCl Core-Shell Structure Nanowires and Its Photocatalytic Oxidation of Arsenic (III) Under Visible Light // *Nanoscale Research Letters* – 2017. – V. 12 – № 1 – P.247.
399. Jiang W., Zhu W., Li H., Chao Y., Xun S., Chang Y., Liu H., Zhao Z. Mechanism and optimization for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2014. – V. 382 – P.8–14.
400. Heckert E.G., Seal S., Self W.T. Fenton-Like Reaction Catalyzed by the Rare Earth Inner Transition Metal Cerium // *Environmental Science & Technology* – 2008. – V. 42 – № 13 – P.5014–5019.
401. Zhang Y., Sun J., Sun Y., Tang Y., Wang R. Mechanistic and kinetic study on the reaction of thiophene with hydroxyl radical // *Computational and Theoretical Chemistry* – 2016. – V. 1092 – P.74–81.
402. Rezvani M.A., Khandan S., Sabahi N. Oxidative Desulfurization of Gas Oil Catalyzed by $(\text{TBA})_4\text{PW}_{11}\text{Fe@PbO}$ as an Efficient and Recoverable Heterogeneous Phase-Transfer Nanocatalyst // *Energy & Fuels* – 2017. – V. 31 – № 5 – P.5472–5481.
403. Rezvani M.A., Miri O.F. Synthesis and characterization of PbMn/NiO/PAN nanosphere composite with superior catalytic activity for oxidative desulfurization of real fuel // *Chemical Engineering Journal* – 2019. – V. 369 – P.775–783.

404. Nash K.L., Sully K.J., Horn A.B. Observations on the Interpretation and Analysis of Sulfuric Acid Hydrate Infrared Spectra // The Journal of Physical Chemistry A – 2001. – V. 105 – № 41 – P.9422–9426.
405. Duft D., Lebius H., Huber B.A., Guet C., Leisner T. Shape Oscillations and Stability of Charged Microdroplets // Physical Review Letters – 2002. – V. 89 – № 8 – P.084503.
406. Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis // Russian Chemical Reviews – 2001. – V. 70 – № 2 – P.147–159.
407. Buchachenko A.L. Nanochemistry: a direct route to high technologies of the new century // Russian Chemical Reviews – 2003. – V. 72 – № 5 – P.375–391.
408. Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Kachevskii S.A., Golubina E. V., Smirnov V. V., Stakheev A.Y., Telegina N.S., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A. High catalytic activity and stability of palladium nanoparticles prepared by the laser electrodispersion method in chlorobenzene hydrodechlorination // Kinetics and Catalysis – 2008. – V. 49 – № 5 – P.748–755.
409. Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И. Гидродехлорирование хлорбензола в присутствии Ni/Al₂O₃, полученного методом лазерного электродиспергирования и из коллоидной дисперсии // Кинетика и катализ – 2013. – Т. 54 – № 5 – С.631–640.
410. Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Golubina E. V., Lokteva E.S., Krotova I.N., Nikolaev S.A., Maslakov K.I., Yavsin D.A. Adsorption and oxidation of carbon monoxide on Au and Ni nanoparticles deposited on Al₂O₃ by laser electrodispersion // Russian Chemical Bulletin – 2015. – V. 64 – № 4 – P.812–818.
411. Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Маслаков К.И., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гантман М.Г., Ростовщикова Т.Н. Наноструктурированные NiMo- и NiW-катализаторы окисления тиафена, полученные методом лазерного электродиспергирования // Журнал физической химии – 2019. – Т. 93 – № 10 – С.1575–1583.
412. Bryzhin A.A., Golubina E. V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion: Structure and Activity in Redox Reactions // ChemCatChem – 2020. – V. 12 – № 17 – P.4396–4405.

413. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы // Журнал физической химии – 2021. – Т. 95 – № 3 – С.348–373.
414. Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J., Atkinson G.R., Egdel R.G., Law D.S.L. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 // The Journal of Physical Chemistry C – 2010. – V. 114 – № 10 – P.4636–4645.
415. Mansour A.N. Characterization of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ by XPS // Surface Science Spectra – 1994. – V. 3 – № 3 – P.239–246.
416. Krstajic N., Jovic V., Gajickrstajic L., Jovic B., Antozzi A., Martelli G. Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution // International Journal of Hydrogen Energy – 2008. – V. 33 – № 14 – P.3676–3687.
417. Zhao Z.J., Li Z., Cui Y., Zhu H., Schneider W.F., Delgass W.N., Ribeiro F., Greeley J. Importance of metal-oxide interfaces in heterogeneous catalysis: A combined DFT, microkinetic, and experimental study of water-gas shift on Au/MgO // Journal of Catalysis – 2017. – V. 345 – P.157–169.
418. Malone W., Yildirim H., Matos J., Kara A. A van der Waals Inclusive Density Functional Theory Study of the Nature of Bonding for Thiophene Adsorption on Ni(100) and Cu(100) Surfaces // The Journal of Physical Chemistry C – 2017. – V. 121 – № 11 – P.6090–6103.
419. Babich I. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // Fuel – 2003. – V. 82 – № 6 – P.607–631.
420. Park J.G., Ko C.H., Yi K.B., Park J.H., Han S.S., Cho S.H., Kim J.N. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica // Applied Catalysis B: Environmental – 2008. – V. 81 – № 3–4 – P.244–250.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. И.Г. Тархановой и коллективу лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем МГУ имени М.В. Ломоносова, особенно, д.х.н. Т.Н. Ростовщиковой и к.х.н. М.И. Шилиной. За финансовую поддержку работы автор благодарит фонд РФФИ (грант 19-33-90024), фонд поддержки социальных инноваций «Вольное Дело» Олега Дерипаски, компанию "Шеврон Нефтегаз Инк." и Правительство Российской Федерации. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счёт средств Программы развития Московского университета.

Автор выражает особую благодарность своим родителям и близким за помощь при написании работы.