

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Брыжин Александр Александрович

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

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2021

Работа выполнена в лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем кафедры химической кинетики Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

- Научный руководитель** – ***Тарханова Ирина Геннадиевна***
доктор химических наук
- Официальные оппоненты** – ***Цодиков Марк Вениаминович***
доктор химических наук, профессор,
институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН, лаборатория
«Каталитических нанотехнологий» №12,
заведующий лабораторией
- Кустов Леонид Модестович***
доктор химических наук, профессор,
институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН,
лаборатория разработки и исследования
полифункциональных катализаторов,
заведующий лабораторией
- Глотов Александр Павлович***
кандидат химических наук,
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии,
ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «26» ноября 2021 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/396765675/>

Автореферат разослан « » октября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.04,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М. И.

Общая характеристика работы

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, в частности, окислительным обессериванием пероксидом водорода. Данная технология реализуется путем сочетания каталитического окисления серосодержащих соединений на металлосодержащих композициях с последующей очисткой топлива от продуктов процесса – сульфоксидов и сульфонов. 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 [1–4]. 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 пред-

ложено использовать цвиттер-ионные соединения из ряда имидазолсульфонатов, благодаря их функциям, актуальным для катализа:

- эффективная сорбция полярных субстратов, в том числе сероорганических [1]
- регулирование кислотности поверхности оксидных систем [2]
- стабилизация наночастиц в процессе синтеза и функционирования катализаторов [3]
- возможность использования в качестве прекурсоров ионных жидкостей [4]

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*** были 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 NH₃, 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.

Обнаружено, что 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 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 сульфо-

группой 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 окисления, 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 γ -Al₂O₃, 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 окисления (на основе Ce+Zr и W+-Zn) и лазерного электродиспергирования (на основе NiW), препятствует 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.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на российских 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

Основные идеи и положения работы в полной мере изложены в 8 статьях 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.

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.

Основное содержание работы

Введение

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулирована цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов.

Обзор литературы

В обзоре литературы рассмотрены основные методы обессеривания углеводородного сырья. Показано, что окислительная десульфуризация является активно развивающимся направлением, о чем свидетельствует значительный рост числа публикаций в научных и патентных изданиях за последние десять лет. Описаны преимущества и недостатки каталитических систем указанного выше процесса; приведены способы формирования металлсодержащих структур на поверхности, в том числе в присутствии ионных сурфактантов.

Экспериментальная часть

Вторая глава содержит перечень исходных веществ и материалов, методики синтеза гетерогенных композиций и технику проведения каталитических экспериментов, а также описание используемого оборудования и аппаратуры.

В работе получены гетерогенные катализаторы на основе протонированных фосфорновольфрамовой гетерополикислотой (ФВК) цвиттер-ионных (ЦИ) соединений – (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната или его аналога с винильным заместителем), иммобилизованных на поверхности силикагеля марки Perlkat-97-0 Silica Gel фирмы BASF. Для сравнения был синтезирован образец без ЦИ, полученный пропиткой силикагеля водным раствором ФВК.

Катализаторы *ПЭО* (плазменно-электролитическое окисление) получены в лаборатории плазменно-электролитических процессов, институт химии ДВО РАН, под руководством д.х.н. Руднева В.С. Композиции представляют собой оксидные слои (W, Zn, Mn, Ni, Ce, Zr), сформированные на пластинах из сплавов титана BT1-0 размером 20×20×0.5 мм. Катализаторы *ЛЭД* (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 (W, Ni) на гранулы γ -Al₂O₃. Образцы *ПЭО* и *ЛЭД*, проявившие наибольшую активность в пероксидном окислении, дополнительно покрывали слоем 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната в массовом соотношении 1:1.

Идентификацию структуры полученных веществ (протонированных фосфорновольфрамовой гетерополикислотой цвиттер-ионных соединений) проводили методом ИК-спектроскопии. Для определения состава и структуры поверхности гетерогенных катализаторов на основе фосфорновольфрамовой кислоты применяли метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и масс-спектрометрию в технике поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ). Текстуальные характеристики исследованы с помощью адсорбционной порометрии (низкотемпературная адсорбция азота) с последующей математической обработкой экспериментальных данных методами ВЕТ и ВЛН. Содержание вольфрама на поверхности катализаторов определя-

ли фотометрически и рентгенофлуоресцентным методом. Элементный анализ проводили с использованием автоматического CHN анализатора. Кислотные свойства катализаторов охарактеризованы методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃).

Микрофотографии образцов *ЛЭД* получали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Качественный анализ поверхности и текстурные характеристики установлены с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА), РФЭС и низкотемпературной адсорбцией азота. Содержание металлов в катализаторе определяли на основании калибровочных зависимостей скорости роста осажденных пленок, полученных предварительно с использованием кварцевого измерителя толщины пленок.

Брутто-элементный состав и СЭМ изображения поверхности образцов *ПЭО* определяли на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе с энергодисперсионной приставкой. Фазовый состав оксидных слоев определяли на рентгеновском дифрактометре. Толщину покрытий измеряли с помощью вихретокового толщиномера и рассчитывали, как среднее значение не менее 10 отдельных измерений с обеих сторон плоского образца.

Эксперименты по окислению сероорганических субстратов проводили в стеклянном термостатируемом реакторе с рубашкой и обратным холодильником. Модельную смесь в количестве 10 мл, 0.1-0.8 мл 50% пероксида водорода и 0.01-0.5 г катализатора помещали в реактор, затем смесь нагревали до необходимой температуры и перемешивали, периодически отбирая пробы для анализа методом газожидкостной хроматографии. Модельные растворы – тиофен, дибензотиофен или тиоанизол в изооктане (1 масс.%); смесь тиофен-дибензотиофен (массовое соотношение 1:1) с общей концентрацией обоих субстратов 1 масс.%. 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 тиоанизолом). Перед повторным использованием катализаторов реакционную смесь декантировали, а образцы промывали изооктаном. Идентификацию органических продуктов проводили методами ЯМР и ГХ/МС.

Для окислительного обессеривания дизельной фракции (20 мл, предоставлено ОАО «Варьеганнефть», содержание общей серы 1080 ppm.) использовали катализатор (0.04 г) и H₂O₂ 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 диметилформамида в делительной воронке. 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».

Основные результаты работы

В главе 3 представлены результаты физико-химического исследования гетерогенных композиций и их каталитические свойства, проведено сравнительное исследование каталитического действия образцов, содержащих W и другие переходные металлы, полученных традиционными и нетрадиционными способами (плазменно-электролитическое окислирование, лазерное электродиспергирование) на эффективность процесса окисления сероорганических субстратов, а также показано влияние цвиттер-ионных соединений (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната или 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната) на эффективность данных систем.

Физико-химические и каталитические свойства композиций на основе фосфорновольфрамовой кислоты

На **Рис. 1** (R = C₂H₅ или C₂H₃) приведена схема протонирования цвиттер-ионных соединений фосфорновольфрамовой кислотой.

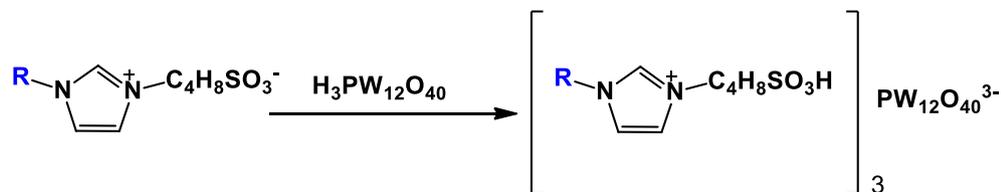


Рисунок 1. Схема синтеза с ФВК

Характеристические полосы в ИК-спектрах подтверждают присутствие гетерополианионов типа Кеггина ($\nu(\text{P}-\text{O}_a)$ 1080, $\nu(\text{W}=\text{O}_d)$ 975, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 895, $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ 806 см⁻¹, а также имидазолийсульфонатов (валентные колебания имидазолиевого

кольца в области 1600-1500 см^{-1}). Поглощение при 895 см^{-1} также может быть отнесено к валентным колебаниям S-OH группы SO_3H . Полосы при 1173-1165 см^{-1} 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}). Полоса при 1656 см^{-1} в спектре винильного производного может относиться к $\nu(\text{C}=\text{C})$ колебаниям.

Из данных **Табл. 1** видно, что в процессе синтеза гетерогенных образцов происходит уменьшение площади удельной поверхности и объема пор носителя, за исключением образца без ЦИ (W/SiO_2), что, возможно, связано с разложением ФВК и образованием низкомолекулярных вольфраматов и оксидов вольфрама (WO_3 , W_2O_6), обладающих значительно меньшим размером, чем молекулы гетерополикислоты.

Таблица 1. Состав, текстурные характеристики, кислотность катализаторов и носителей

Образец	S^a ($\text{м}^2 \text{г}^{-1}$)	D_p^b (нм)	V_p^b ($\text{см}^3/\text{г}$)	W^g (масс. %)	N^d (масс. %)	A^e (мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$)
SiO_2	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 (ВЛН), в – V_p объем пор (ВЛН), г – на основании фотометрии и рентгенофлуоресцентного исследования, д – на основании элементного анализа, е – брэнстедовская кислотность в области 190-250°C.

По данным РФЭС (**Табл. 2**) в W4f спектре всех образцов наблюдается основной дублет с энергией связи компоненты W4f равной 36.2 эВ, что соответствует степени окисления вольфрама +6. Энергия связи P2p линии (134.5-134.8 эВ) характерна для окисленного состояния фосфора в составе гетерополикислоты. В спектрах S2p катализаторов с ЦИ можно выделить два дублета с энергиями связи около 168.0 и 169.0 эВ, что относится к $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{SO}_3^-$ соответственно. Спектры O1s указывают на присутствие связи W-O-P или W-O-H с энергией около 532.5 эВ и W-O-W с энергией около 530.5 эВ, линию при 532.5 эВ также можно отнести к связи Si-O-Si. Согласно [5], увеличение полуширины пика P2p свидетельствует о нарушении структуры Кеггина, что и наблюдали при переходе от катализаторов с ЦИ (2 эВ) к катализатору W/ SiO_2 (2,6 эВ). Соотношение $O_{(\text{около } 530.5 \text{ эВ})}/W_{(+6; \text{ около } 36.2 \text{ эВ})}$ характеризует принадлежность атомарного кислорода к структуре Кеггина W-O-W; для vin-W/ SiO_2 – 3.95, et-W/ SiO_2 – 3.3, W/ SiO_2 – 2.2. Уменьшение этого соотношения в ряду образцов,

особенно в случае W/SiO₂, свидетельствует о том, что доля кислорода, связанного в гетерополианионы снижается, т.е. возникают иные структуры, в частности, оксиды вольфрама.

Таблица 2. 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)	
	60.77 (532.6 эВ)					1.27 (36.2 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)	
	55.08 (532.7 эВ)	1.07 (401.7 эВ)				0.18 (168.9 эВ)	1.42 (36.1 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)	
	60.24 (532.7 эВ)	0.62 (401.7 эВ)				0.14 (169.0 эВ)	0.72 (36.2 эВ)
	4.98 (533.7 эВ)						

На основании результатов исследования методом масс-спектрометрии в технике ПАЛДИ показано влияние цвиттер-ионных соединений на стабильность ФВК. На поверхности синтезированного катализатора W/SiO₂ наблюдали лишь низкомолекулярные оксиды вольфрама W₂O₃, W₂O₆. Масс-спектры образцов et-W/SiO₂ и vin-W/SiO₂ содержат частицу (m/z 2878), относящуюся к иону гетерополикислоты. Процесс разложения может происходить на стадии иммобилизации активной фазы на силикагеле [5], однако образцы с ЦИ, по-видимому, имеют отличную от свободной ФВК природу взаимодействия с поверхностью кремнезема, что приводит к повышению стабильности гетерополианионов.

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. Действительно, из данных

ЭДС анализа катализаторов с ЦИ (**Рис. 2**), можно сделать вывод о равномерном распределении активных частиц на $et-W/SiO_2$ и «островковой посадке» для $vin-W/SiO_2$.

На **Рис. 3** представлены результаты испытания образцов в окислении тиофена.

Видно, что катализаторы с ЦИ обладают более высокой активностью, чем W/SiO_2 . Стабильность их также заметно выше: снижение конверсии субстрата за 5 циклов работы катализаторов составляет не более 10%, в то время как для чистой ФВК на силикагеле – 25%. В качестве сравнительной характеристики катализаторов была использована величина удельной активности (УА), рассчитанная как

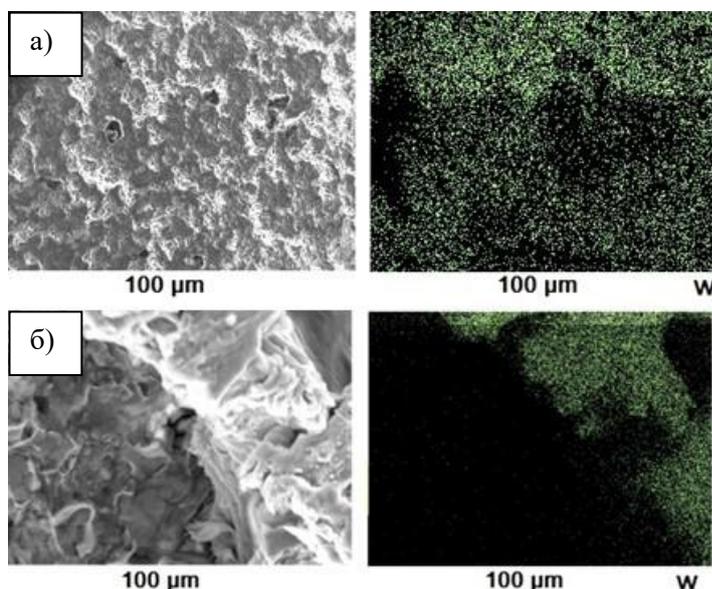


Рисунок 2. Распределение элементов на поверхности образцов: а) $et-W/SiO_2$, б) $vin-W/SiO_2$

максимальная скорость превращения субстрата, отнесенная к количеству металла в образце. Как видно из **Рис. 4**, увеличение удельной активности катализаторов коррелирует с ростом количества сильных брэнстедовских кислотных центров и стабильности гетерополианионов на поверхности: $et-W/SiO_2 > vin-W/SiO_2 > W/SiO_2$.

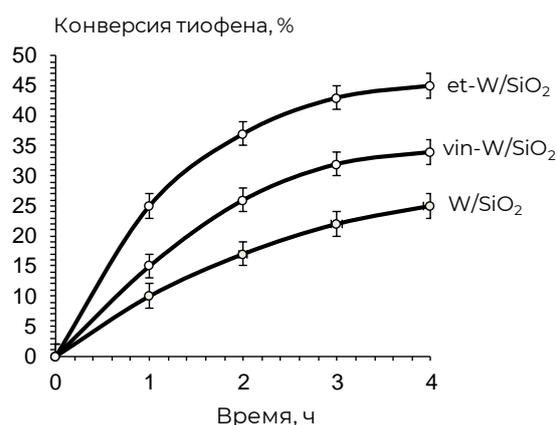


Рисунок 3. Конверсия тиофена от времени (1 масс.% в изооктане) на катализаторах с ФВК. Условия: 4 ч. $60^\circ C$, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2

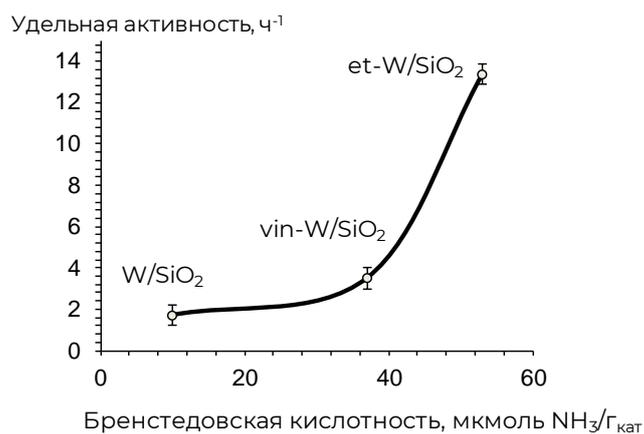


Рисунок 4. Влияние брэнстедовской кислотности на удельную активность гетерогенных катализаторов при окислении тиофена. Условия: 4 ч. $60^\circ C$, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2

По данным методов 1H и ^{13}C ЯМР, ГХ-МС и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (в диапазоне сканирования масс m/z 50 – 3000) в продуктах пре-

вращения тиофена на обнаружены органические вещества, в частности, сульфокислоты; в то же время применение бариевого сульфатного метода при анализе водной фазы указывает на присутствие сульфат-аниона, т.е. в ходе окисления тиофена происходит разрушение ароматической структуры, что известно из литературы [6]. На примере наиболее активного образца et-W/SiO₂ установлено влияние температуры, количества катализатора и окислителя на конверсию тиофена – оптимальные условия процесса достигаются при 60°C, в присутствии 0.1 г катализатора и 0.4 мл H₂O₂. Однако достаточно низкая конверсия тиофена (менее 50 %) даже при длительном проведении процесса является следствием разложения пероксида водорода. Известно, что способом снижения расхода H₂O₂ является регулирование кислотности реакционной среды с использованием кислотных центров Бренстеда [7]. Другим способом является дробная загрузка пероксида водорода [8], поэтому окислитель добавляли в реакционную смесь порционно, по 0.2 мл каждые 2 ч. Данный способ приводит к увеличению конверсии тиофена на 20-30% в присутствии образцов с ЦИ. Несмотря на то, что тиофен является наиболее трудноокисляемым сероорганическим субстратом и служит хорошей моделью для проверки эффективности катализаторов, представляло интерес проверить возможность удаления и других соединений. Поэтому наиболее активный катализатор протестирован в окислении дибензотиофена и метилфенилсульфида (**Рис.**

5). Процесс окисления этих субстратов протекает значительно быстрее, чем тиофена, 100% конверсии тиоанизола удается достичь за 45 мин и 85% для дибензотиофена за 4 ч. Реакционная способность субстратов совпадает с известными данными по катализаторам на основе гетерополикислот и связана с увеличением электронной плотности на атоме серы. Методами ¹H и ¹³C ЯМР установлено, что в реакциях на катализаторе et-W/SiO₂ происходит окисление дибензотиофена и тиоанизола до соответствующих сульфонов. Кроме того, на примере этого катализа-

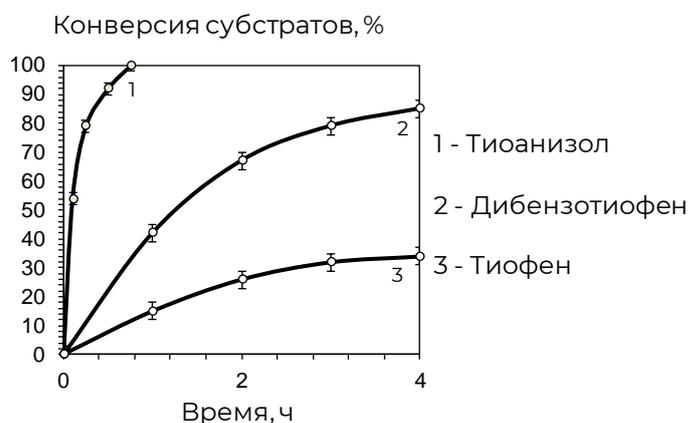


Рисунок 5. Конверсия сероорганических субстратов от времени (тиофен, тиоанизол, дибензотиофен). Содержание каждого сероорганического субстрата в изооктане – 1 масс.%. Условия: 4 ч. 60°C, 0.1 г катализатора et-W/SiO₂, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂

тора показана эффективность (100% конверсия субстратов) метода дробной загрузки пероксида водорода с сохранением стабильности на протяжении пяти циклов работы.

**Физико-химические и каталитические свойства образцов ПЭО.
Влияние цвиттер-ионного соединения.**

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимическое формирование оксидных слоев на металлах и сплавах под действием электрических искровых и микродуговых разрядов. В качестве катализаторов нами выбраны композиции на основе оксида W, допированного Zn, Mn или Ni, а также Ce-Zr образец, обладающий, как будет показано далее, иной - радикальной природой активности в окислительных процессах. В **Табл. 3** представлены данные характеризующие структуру ПЭО слоев, а также их фазовый и элементный состав.

Таблица 3. Элементный и фазовый составы ПЭО-покрытий

Обозначение	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

Как видно из **Рис. 6**, композиции, допированные цинком, марганцем или никелем, обладают большей активностью в окислении тиюфена, чем аналогичный «моно-металлический» вольфрамовый образец. Включение металлов позволяет регулировать электронную плотность на ионах W, что способствует повышению электрофильности пероксокомплекса - активного центра процесса электрофильного замещения. Ce+Zr катализатор отличается высокой активностью в отношении тиюфена, что можно объяснить влиянием двойных оксидов (ZrTiO₄, Ti₂ZrO₆) в составе образца, а также синергетическим эффектом церия и циркония, приводящим к увеличению подвижности активного кислорода. Следует отметить, что исходные титановые пластины

каталитической активностью не обладали. При окислении тиофена значения УА для W+Zn, Ce+Zr, W, W+Mn, W+Ni равны 6, 8.1, 2.5, 10.7, 2.9 ч⁻¹ соответственно, однако для исследований были выбраны композиции с максимальной эффективностью W+Zn и Ce+Zr (Рис. 6).

В присутствии катализатора W+Zn полное превращение тиоанизола в модельных смесях происходит через 0.5 ч после начала реакции, Ce+Zr – через 1.5 ч. (Рис. 7). При окислении дибензотиофена церий-циркониевый катализатор оказался неактивен – такой результат является нетривиальным, поскольку

известно, что замещенные тиофены окисляются значительно быстрее незамещенных.

С другой стороны, для катализатора W+Zn, активность в отношении сероорганических субстратов соответствует электронной плотности на атоме серы. Кроме того, на катализаторе W+Zn происходит образование соответствующих сульфонов, на Ce+Zr – помимо сульфона, в реакционной смеси также присутствует сульфоксид тиоанизола. Мы предположили, что различие в ряду активности

связано с механизмом окисления. Для проверки этого предположения применили метод радикального ингибирования с известными радикальными акцепторами – изопропанол для OH^\cdot и бензохинон для $\text{O}_2^{\cdot-}$. При окислении тиоанизола на катализаторе Ce+Zr в присутствии радикальных ингибиторов происходит замедление процесса, причем влияние в большей степени оказывает бензохинон. Добавление ингибиторов к системе с катализатором W+Zn не привело к значительному изменению активности,

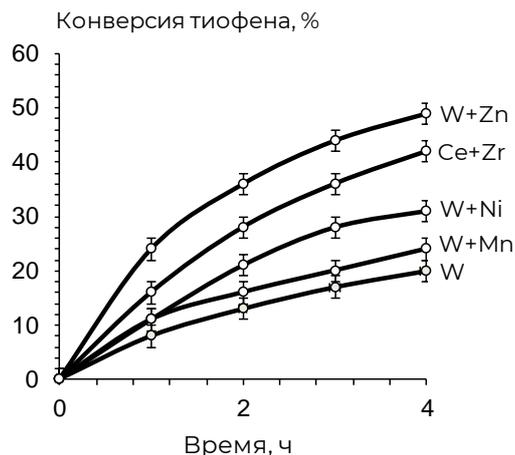


Рисунок 6. Конверсия тиофена от времени (1 масс.% в изооктане) на ПЭО-катализаторах. Условия: 4 ч, 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H_2O_2

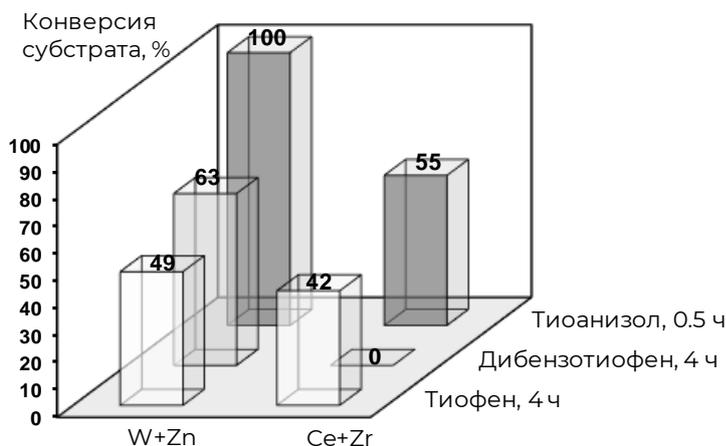


Рисунок 7. Конверсия СС на ПЭО-катализаторах. Содержание каждого субстрата в изооктане – 1 масс.%. Условия: 60°C, 0.1 г катализатора, 0.4 мл H_2O_2 , время реакции с тиоанизолом – 0.5 ч, с тиофеном и дибензотиофеном – 4 ч

т.е. супероксид-ионы и гидроксильные радикалы не принимают участие в окислительном процессе. Таким образом, различную активность в отношении дибензотиофена можно объяснить двумя типами механизмов на смешанных катализаторах ПЭО, при этом радикальный процесс окисления на церий-циркониевых катализаторах протекает медленнее.

Основным продуктом превращения тиофена является серная кислота. Поскольку присутствие кислот в реакционной смеси способствует увеличению конверсии СС, проведено совместное окисление бинарной смеси тиофена и дибензотиофена на церий-циркониевом катализаторе (Рис. 8). Оказалось, что образующаяся *in situ* кислота ускоряет процесс окисления, а конверсия дибензотиофена увеличивается до 35% с образованием соответствующего сульфона в качестве продукта процесса (конверсия тиофена при совместном окислении составляет 45%).

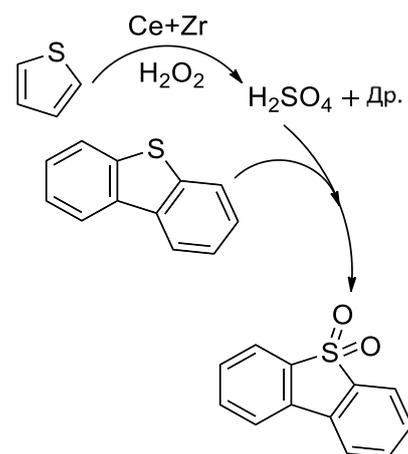


Рисунок 8. Схема совместного окисления бинарной смеси тиофен-дибензотиофен

Поскольку 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат оказал положительное влияние на активность и стабильность композиций с ФВК, его использовали и для обработки катализаторов ПЭО: Ce+Zr и W+Zn. Согласно предварительным экспериментам, ЦИ не обладает каталитической активностью в окислении тиофена и дибензотиофена, но может выступать как экстрагент [1]. После обработки образцов произошло заметное увеличение степени удаления СС вместе с повышением стабильности композиций, по сравнению с исходными катализаторами ПЭО. Так, если на катализаторе W+Zn степень удаления тиофена к пятому циклу уменьшается от 49 до 39%, то в присутствии ЦИ она сохраняется на уровне 80%, аналогичный эффект наблюдали для дибензотиофена и тиоанизола. Столь существенное увеличение степени удаления тиофена после обработки цвиттер-ионным соединением, помимо экстракции, можно объяснить образованием протонированной формы ЦИ *in situ* в результате взаимодействия 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната с основным продуктом окисления тиофена – серной кислотой. Для подтверждения такого эффекта была получена ИЖ на основе 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и серной кислоты, которая, как оказалось, обладает каталитической активностью в отношении тиофена.

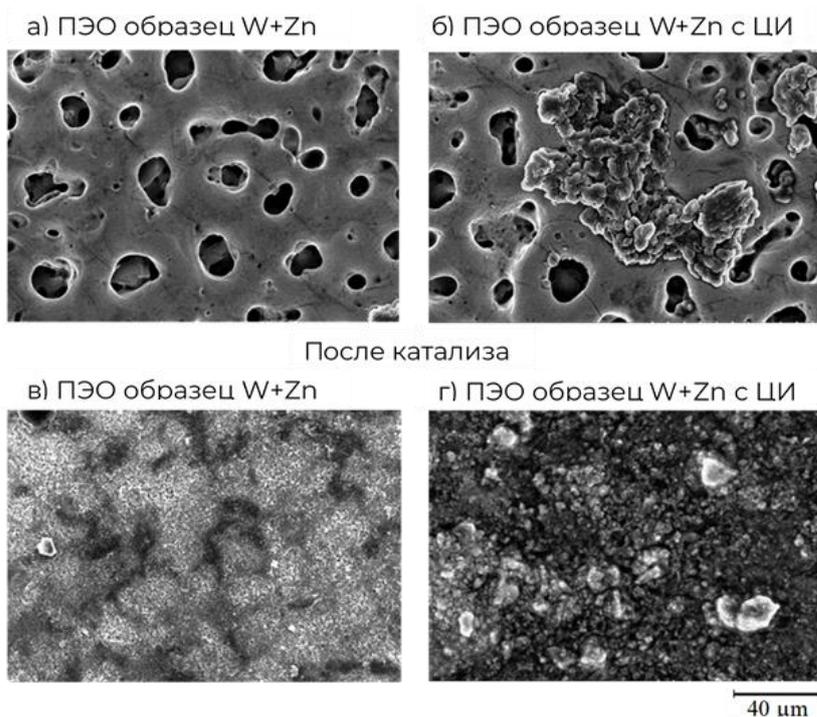


Рисунок 9. СЭМ изображения ПЭО образца W+Zn в ходе реакции. Предварительная обработка цвиттер-ионным соединением способствует не только повышению степени удаления серы, но и устойчивости к действию реакционной среды.

Физико-химические и каталитические свойства образцов ЛЭД Влияние цвиттер-ионного соединения

Метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) основан на процессе абляции металлической мишени под воздействием мощного импульсно-периодического лазера. Для каталитической окислительной десульфуризации нами выбраны образцы на основе вольфрама, поскольку, как показано выше, производные этого металла в виде гетерополисоединений на силикагеле и оксидных слоев, полученных методом ПЭО, оказались активными в указанном процессе.

Результаты ПЭМ исследования монометаллических W или Ni образцов косвенно подтверждает окисленное состояние металлов на поверхности. В биметаллическом образце (NiW/Al₂O₃) наблюдаются темные высококонтрастные частицы (по сравнению с алюминием), что свидетельствует о наличии фракции неокисленных металлов (Ni и W). Результаты исследования поверхности NiW/Al₂O₃ методом СЭМ-ЭДА показывают, что Ni/W (ат.%) = 1 и совпадает с исходным соотношением компонентов смеси порошков, которые были использованы для синтеза катализатора. Даже при низких содержаниях металлов создается высокая плотность активных ча-

Как видно из Рис. 9, после пяти последовательных циклов окисления тиофена происходит травление образца W+Zn, кроме того уменьшалась его масса (порядка 15%) и изменялся элементный состав: с 17.7 ат.% W и 5.2 ат.% Zn до 1.9 ат.% W и 0.2 ат.% Zn. Такое травление может быть следствием действия серной кислоты, образующей-

стиц на внешней поверхности носителя, что является отличительной особенностью метода ЛЭД, в результате чего образцы удается анализировать методом РФЭС, но только используя целые гранулы катализатора без предварительного измельчения.

Результаты РФЭС исследования моно- и биметаллических образцов, нанесенных на оксид алюминия приведены в **Табл. 4**.

Таблица 4. Содержание компонентов Ni_{2p_{3/2}} и W_{4f_{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 эВ	Ni ²⁺ 855.9 эВ	W ⁰ 31.1 эВ	W ⁴⁺ 33.6 эВ	W ⁶⁺ 35.5 эВ
Ni/Al ₂ O ₃	0.005 (Ni/Al = 0.35)	–	100	–	–	–
W/Al ₂ O ₃	0.005 (W/Al = 0.1)	–	–	–	23	77
NiW/Al ₂ O ₃	0.007 (Ni/W = 1)	28	72	28	12	60

На поверхности носителя присутствуют различные виды частиц (Me⁰, Me⁴⁺, и Me⁶⁺), причем для полученных моно- и биметаллических катализаторов их количество (%) отличается: для биметаллического катализатора характерно присутствие нулевых валентных металлов и различных окисленных состояний Ni и W. В сравнении с исходным носителем, текстурные характеристики образцов ЛЭД меняются незначительно. Для образца NiW/Al₂O₃ расчет полного объема пор и средних значений удельной поверхности по методу ВЕТ и ВЖН дал значения 178 м²/г и 0.53 см³/г. Полученные результаты практически совпадают с характеристиками исходного носителя.

Как видно из **Рис. 10**, на катализаторе W/Al₂O₃ конверсия составила 30%, а образец Ni/Al₂O₃ не проявил активность в окислении тиафена. Значение УА для W/Al₂O₃ и NiW/Al₂O₃ составило 3602.6 и 9864.2 ч⁻¹ соответственно, т.е. неактивный Ni значительно улучшает каталитические свойства W. Такой эффект может наблюдаться по двум причинам: (I) частицы никеля в биметаллических катализаторах служат дополнитель-

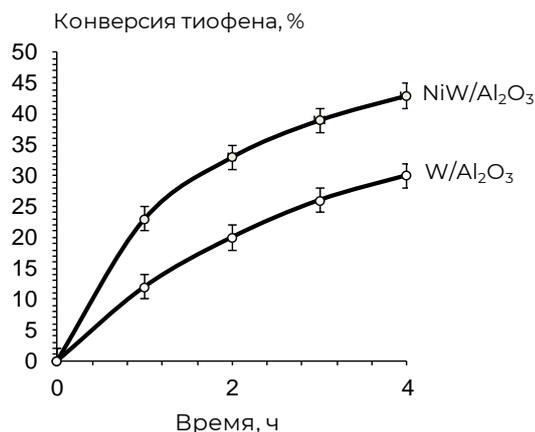


Рисунок 10. Конверсия тиафена от времени (1 масс.% в изооктане) на ЛЭД-катализаторах, 60 °С, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂, 4 ч

ными адсорбционными центрами на поверхности, что обеспечивает сильную хемосорбцию тиофена, причем Ni^0 более активен, чем NiO [9]; (II) добавление Ni изменяет электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства частиц W , которые ответственны за окисление тиофена. При использовании W/Al_2O_3 в окислении тиофена конверсия к 3 циклу снизилась с 30 до 0%, поэтому все дальнейшие исследования проводились с биметаллическим образцом. Катализатор NiW/Al_2O_3 оказался неактивен в отношении тиоанизола, а конверсия дибензотиофена составила 55%. Изменение порядка активности субстратов может быть обусловлено особенностями протекания процесса на катализаторах с ультрамелким 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 участвует в последующей окислительной реакции. 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.

Как и в случае с ПЭО, катализатор NiW/Al_2O_3 обработан 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом. В результате формирования слоя цвиттер-ионного соединения произошло

уменьшение объема пор и удельной поверхности по данным ВЕТ и ВПН до $74 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.28 \text{ см}^3/\text{г}$. Как видно из

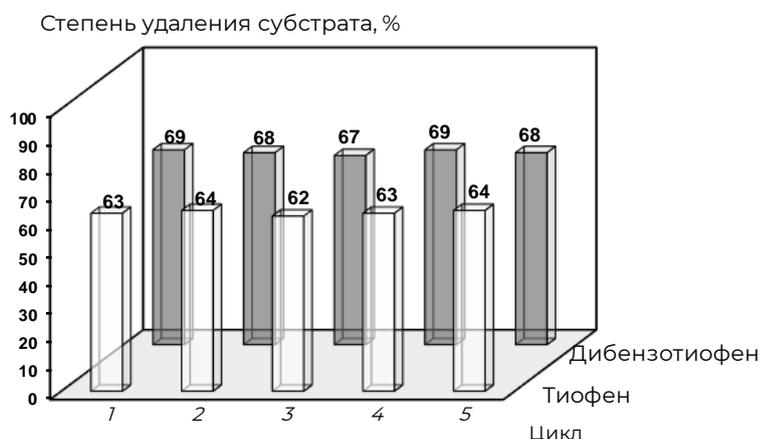
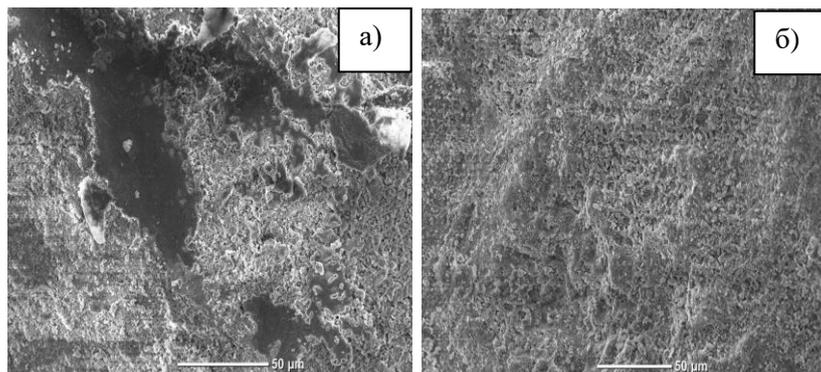


Рисунок 11. Степень удаления субстратов (тиофен и дибензотиофен) в пяти последовательных циклах окисления, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.1 \text{ г } NiW/Al_2O_3$ с ЦИ, однократная загрузка $0.4 \text{ мл } H_2O_2$, 4 ч , $1 \text{ масс.}\%$ тиофена или дибензотиофена в изооктане

Рис. 11, после обработки образца ЦИ степень удаления тиофена и дибензотиофена составила 63 и 69% соответственно. Кроме того, повысилась устойчивость катализатора к действию реакционной среды. При сравнении изображений поверхности об-

разцов NiW/Al₂O₃ и NiW/Al₂O₃ с ЦИ после их использования в 5 циклах окисления тиюфена (**Рис. 12**) 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 NiW/Al₂O₃ с ЦИ: Ni²⁺ - 100%, W⁴⁺ - 22%, W⁶⁺ - 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 нульвалентного никеля на поверхности биметаллического образца.

Рисунок 12. СЭМ изображения образцов (а) NiW/Al₂O₃ и (б) NiW/Al₂O₃ с ЦИ после 5 циклов каталитической реакции пероксидного окисления тиюфена

Результаты десульфуризации дизельной фракции на исследованных катализаторах представлены в **Табл. 5**. Все катализаторы проявили высокую эффективность при дробной загрузке H₂O₂. В присутствии композиций et-W/SiO₂, vin-W/SiO₂, W+Zn с ЦИ, Ce+Zr с ЦИ получена дизельная фракция, соответствующая международным экологическим стандартам по содержанию S (менее 10 ppm).

Таблица 5. Остаточное содержание серосодержащих производных в нефтяном сырье

Катализатор	Остаточное содержание (ppm) / степень удаления серы (%)	
	0.8 мл H ₂ O ₂	0.4+0.4 мл H ₂ O ₂
et-W/SiO ₂	86/92	<u>4</u> /100
vin-W/SiO ₂	119/89	<u>9</u> /99
W/SiO ₂	130/88	65/94
W+Zn	65/94	17/98
W+Zn с ЦИ	32/97	<u>4</u> /100
Ce+Zr	324/70	179/84
Ce+Zr с ЦИ	32/97	<u>7</u> /99
WNi	199/ 82	92/92
WNi с ЦИ	169/84	88/92

Таким образом, обобщая полученные результаты, можно заключить, что все предлагаемые методы получения катализаторов на основе производных вольфрама позволяют проводить окисление модельных серосодержащих соединений H_2O_2 . 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. 6).

Таблица 6. 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 брэнстедовских кислотных центров в результате синтеза катализаторов	1. Адсорбция субстрата и продуктов окисления 2. Защита поверхности от травления 3. Формирование брэнстедовских 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, тиоанизола, 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 тиоанизола, что может быть связано с прочной адсорбцией этого субстрата на нуль-валентных 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.

Цитируемая литература

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. 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.
5. 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.
6. Chen L., Li F. Oxidation of Thiophene over Modified Alumina Catalyst under Mild Conditions // *Energy & Fuels* – 2010. – V. 24 – № 6 – P.3443–3445.
7. 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.
8. Hao Y., Hao Y., Ren J., Wu B., Wang X., Zhao D., Li F. Extractive/catalytic oxidative mechanisms over $[Hnmp]Cl_x \cdot FeCl_3$ ionic liquids towards the desulfurization of model oils // *New Journal of Chemistry* – 2019. – V. 43 – № 20 – P.7725–7732.
9. 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.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

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. (**Импакт-фактор WoS: 4,16**)
2. **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. (**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* – 2019. 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 // *Chem-CatChem* – 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: 4,158**)
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**)

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.