

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Али-заде Али Гошгар оглы

**Катализаторы на основе иммобилизованных
металлсодержащих ионных жидкостей
в окислении серосодержащих органических соединений**

02.00.15 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук Тарханова И. Г.

Москва – 2020

Оглавление

Введение	5
Глава 1- Обзор литературы	10
1.1 Традиционные методы и катализаторы удаления серосодержащих соединений	10
1.1.1 Каталитическое гидрообессеривание	11
1.1.2 Экстакционные методы обессеривания	12
1.1.3 Адсорбционная дусульфуризация	14
1.2 Окислительные методы обессеривания	16
1.2.1 Окисление в присутствии кислот	17
1.2.2 Биообессеривание	19
1.2.3 Полиоксометаллаты (ПОМ).....	21
1.2.4 Гетерогенные системы на основе оксидов металлов	26
1.2.5 Другие методы окислительного обессеривания	30
1.3 Ионные жидкости как катализаторы обессеривания	34
1.3.1 Экстракция серосодержащих соединений ионными жидкостями	38
1.3.2 Методы синтеза иммобилизованных ионных жидкостей	44
1.3.3 Каталитические свойства иммобилизованных ИЖ на основе оксометаллатов..	47
1.3.4 Иммобилизованные ИЖ фентоновского типа	51
Глава 2 - Методическая часть	55
2.1 Реактивы и углеводородное сырье.....	55
2.2 Синтез катализаторов	56
2.2.1 Подготовка и модификация поверхности носителей.....	56
2.2.2 Получение каталитических систем на основе оксометаллатов.....	57
2.2.3 Получение каталитических систем фентоновского типа на силохроме	58
2.3 Физико-химический анализ каталитических композиций.....	60
2.4 Методика каталитических испытаний	63
2.5 Методы анализа реакционных растворов	63
2.6 Методика проведения теоретических расчетов.....	64
Глава 3 - Результаты и обсуждение	64
3.1 Физико-химические свойства катализаторов	64
3.2 Каталитические свойства образцов на основе ГПК в окислении модельных систем	64
3.2.1 Иммобилизованные полиоксометаллаты на силохроме.....	84
3.2.2 Иммобилизованные полиоксометаллаты на силикагеле	90
3.2.3 Влияние концентрации активной фазы на каталитическую активность и стабильность оксометаллатных систем на силикагеле	98

3.2.4 Влияние природы носителя на состав, физико-химические характеристики и активность катализаторов на основе ГПК	100
3.2.5 Окислительное обессеривание нефтяного сырья в присутствии полиоксометаллатных катализаторов	101
3.3 Каталитические свойства образцов на основе хлоридных комплексов железа и меди (фентоновских систем) в окислении модельных субстратов	103
3.3.1 Каталитические свойства образцов на основе хлоридных комплексов железа и меди (фентоновских систем) в окислении модельных субстратов	103
3.3.2 Катализатор на основе FeCl_3	106
3.3.3 Десульфуризация дизельной фракции в присутствии фентоновских систем	110
3.4 Сравнительный анализ закономерностей катализа в присутствии полиоксометаллатных и фентоновских систем	111
3.4.1 Влияние природы носителя, субстрата и условий эксперимента на активность катализаторов	111
3.4.2 Влияние механизма реакции на окисление серосодержащих субстратов в присутствии фентоновских систем	114
Выводы	120
Список сокращений и условных обозначений	121
Список литературы	122

1. Общая характеристика работы

Актуальность работы и степень ее разработанности

В соответствии с современными требованиями по защите окружающей среды все более актуальными являются новые подходы к решению проблемы глубокой десульфуризации нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки, в частности, каталитические окислительные методы с использованием пероксида водорода. Иммобилизованные на твердые пористые носители ионные жидкости в научной и патентной литературе в последние годы рассматриваются как перспективные катализаторы для данного процесса с учетом всех тех преимуществ, которые характерны как для гетерогенных систем, так и для ионных жидкостей (ИЖ). Среди этих преимуществ нужно отметить, с одной стороны, возможность варьирования природы катиона и аниона, что оказывает серьезное влияние на каталитическую активность и селективность процесса, с другой стороны, такие достоинства гетерогенных катализаторов, как разветвленная поверхность и возможность многократного использования. Несмотря на большое количество работ, где ковалентно “пришитые” (системы SILC - supported ionic liquid catalyst) и адсорбированные (системы SILP - supported ionic liquid phase) ИЖ применяются как катализаторы сероочистки, практически нет работ по систематическому изучению влияния природы носителя и металлсодержащего аниона на каталитическую активность и стабильность таких систем. Особый интерес представляют системы типа SILC, поскольку, несмотря на сложность синтеза, они являются наиболее устойчивыми в жидкофазных каталитических процессах. В большинстве работ, посвященных данной тематике, обсуждается окисление полиароматических производных тиофена, в основном, дибензотиофена, на различных ИЖ с металлсодержащими анионами, однако в этих работах не рассматривается влияние природы аниона на механизм окисления. Между тем, анализ литературы показывает, что металлсодержащие катализаторы, в том числе системы SILC, по механизму пероксидного окисления различных органических субстратов можно условно разделить на две группы:

1) полиоксометаллаты (ПОМ) Mo, W, V и других металлов V-VI групп, которые участвуют в катализе по механизму нуклеофильного замещения через формирование пероксокомплексов;

2) производные Fe, Cu, Ce, Zr, которые могут вести процесс по радикальному механизму – так называемые «фентоновские катализаторы».

Очевидно, что закономерности действия таких систем в окислении сероорганических соединений должны сильно отличаться, однако в литературе до сих пор не проводили сравнительный анализ их каталитических свойств. Важно отметить, что в литературе, как правило, рассматривается окисление тяжелых производных тиафена, более легко окисляемых по сравнению с самим тиафеном, а в работах, где каталитические испытания проводятся на примере модельных смесей тиафена, не удалось добиться его высокой конверсии.

Настоящая работа призвана восполнить указанные пробелы и направлена на систематическое изучение влияния текстурных характеристик кремнезема, природы металлсодержащего аниона, концентрации активной фазы, условий синтеза и каталитической реакции на кинетические особенности и механизм окисления различных серосодержащих соединений пероксидом водорода и окислительной десульфуризации реального нефтяного сырья.

Цели и задачи работы

Цель работы – установление закономерностей каталитического действия композиций типа SILC на основе имидазольных ИЖ с металлсодержащими анионами различной природы (W и Mo - гетерополианионами, а также хлоридными комплексами Cu и Fe) на кремнеземе (силохроме или силикагеле) в окислении пероксидом водорода ряда серосодержащих соединений, а также десульфуризации нефтяного сырья. В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи:

- Определение влияния условий синтеза катализаторов на их состав, физико-химические свойства и активность в модельных реакциях, выбор условий для получения наиболее эффективных систем на основе имидазольных производных фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой гетерополикислот, а также хлоридных комплексов Cu(I) и Fe(III).
- Поиск оптимальных условий (температуры, количества катализатора и окислителя и способа его загрузки) окисления модельных субстратов: тиафена, дибензотиафена (ДБТ), метилфенилсульфида (МФС), а также десульфуризации прямогонной дизельной фракции.

- Сравнительный анализ закономерностей каталитического действия полиоксометаллатных и фентоновских систем, включая влияние природы кремнезема и природы субстрата, с привлечением экспериментальных (метода радикальных ингибиторов) и теоретических методов.

Объекты исследования – катализаторы на основе иммобилизованных металлсодержащих (W, Mo, Cu, Fe) ионных жидкостей. **Предмет исследования** – состав, строение и каталитические характеристики, иммобилизованные ионных жидкостей в окислении серосодержащих соединений и десульфуризации дизельного топлива.

Методология диссертационного исследования.

Выполнение поставленной в работе задачи (1) включало отработку методики синтеза катализаторов на силикагеле или силохроме на основе имидазольных ионных жидкостей с разными металлсодержащими анионами и установление их строения с использованием современных физико-химических методов, в том числе хроматомасс-спектрометрии в технике поверхностно-активированной лазерной десорбции-ионизации. Решение задач (2, 3) предполагало выбор наиболее активных композиций и определение оптимальных условий окисления типичных серосодержащих производных нефтяного сырья (температура, количество катализатора и окислителя и способ загрузки последнего) и десульфуризации дизельного топлива. Для выполнения задачи (4) провели сравнительный анализ каталитического действия полиоксометаллатных и фентоновских систем в окислении модельных субстратов пероксидом водорода.

Научная новизна

Впервые показано влияние природы металлсодержащих анионов в катализаторах типа SILC на ряд активности серосодержащих субстратов в реакции с пероксидом водорода: фентоновские системы более активны в окислении тиофена, а полиоксометаллатные – в окислении дибензотиофена.

- Обнаружено, что природа кремнезема и металлсодержащей ионной жидкости, а также ее концентрация на поверхности, влияют на состав и текстурные характеристики полиоксометаллатных композиций; впервые методом хроматомасс-спектрометрии в технике поверхностно-активированной лазерной десорбции-ионизации установлено, что указанные факторы определяют

устойчивость гетерополианионов на поверхности.

- Природа кремнезема по-разному влияет на активность двух типов катализаторов в окислении тиафена пероксидом водорода: из полиоксометаллатных композиций активнее системы на силикагеле, для медьсодержащих систем показана высокая активность катализаторов на силохроме; также различаются кинетические закономерности и состав продуктов указанного процесса на катализаторах разных типов.
- На основе квантово-химических расчетов и данных экспериментов с применением радикальных ингибиторов предложен механизм окисления тиафена пероксидом водорода с участием супероксид-ионов и гидроксохлоридных комплексов меди, включающий атаку по атому водорода при α -углероде в тиафеновом кольце.
- Оптимизированы условия окислительной десульфуризации дизельной фракции в присутствии полиоксометаллатных систем типа SILC, позволяющие получить топливо с содержанием серы ниже 10 ppm.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что полученные экспериментальные данные могут быть использованы для прогнозирования каталитической активности композиций типа SILC с различными металлсодержащими анионами в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода, в частности, показано, что порядок активности субстратов является тестом на механизм реакции. Предложен механизм окисления тиафена в присутствии катализатора на основе CuCl.

Практическая значимость результатов определяется тем, что предложен ряд гетерогенных катализаторов, активных и стабильных в окислении серосодержащих соединений присутствующих в составе нефтяного сырья, а композиции на основе фосфорновольфрамовой кислоты на силикагеле и силохроме позволяют снизить содержание серы в дизельной фракции до 7-8 ppm, что соответствует современным экологическим требованиям.

Положения, выносимые на защиту:

- Имобилизованные на кремнеземе имидазольные ионные жидкости, содержащие фрагменты гетерополикислот, хлоридные анионы меди (I) или железа (III) различной нуклеарности, активны в окислении серосодержащих соединений

пероксидом водорода;

- Факторами, определяющими каталитические свойства полученных композиций в окислении тиафена, являются природа носителя и аниона: более активны полиоксометаллатные ионные жидкости на силикагеле и медьсодержащие – на силихроме;
- Порядок активности субстратов - тиафена, дибензотиафена и метилфенилсульфида - в окислении пероксидом водорода зависит от аниона в ионной жидкости и для фентоновских систем объясняется механизмом, включающим атаку по атому водорода при α - углероде в тиафеновом кольце;
- Десульфуризация дизельного топлива до остаточного содержания серы менее 10 ppm достигается при использовании синтезированных катализаторов на основе фосфорновольфрамовой кислоты.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке целей и задач настоящей работы, проведении синтеза и выборе теоретических и экспериментальных методов исследования физико-химических свойств катализаторов, а также проведении каталитических экспериментов. Кроме того, личный вклад автора заключался в подготовке к публикации статей и докладов, апробации результатов на российских и международных конференциях.

Квантово-химические расчеты методом DFT (ТФП) были выполнены совместно с сотрудниками кафедры химической кинетики д.х.н. Голубевой Е.Н. , к.х.н. Зубановой Е.М. и аспирантом Иваниным И.А. Исследование образцов методом хроматомасс-спектрометрии в технике поверхностно-активированной лазерной десорбции-ионизации проведено совместно с профессором Буряком А.К. (ИФХЭ имени А.Н.Фрумкина РАН).

Степень достоверности результатов работы

Достоверность и надежность полученных результатов гарантируется использованием отработанных методик получения катализаторов, комплексным изучением их свойств с применением современных физико-химических методов, сопоставлением с литературными данными, а также наличием публикаций в высокорейтинговых журналах и выступлений на российских и международных конференциях.

Публикации и сведения об апробации работы

Основные идеи и положения работы в полной мере изложены в 10 научных работах автора общим объемом 33 п.л., в том числе в 3 публикациях (объемом 30 п.л.) 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, и 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва 2017, 2018, 2019); IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку, Азербайджан, 2016); Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, Московская область 2018, 2019; «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (ChemSci-2019), (Москва 2019).

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы 145 страниц, включая 101 рисунок и 16 таблиц. Список литературы включает 262 наименования.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Традиционные методы и катализаторы удаления серосодержащих соединений

Содержание серы во многих топливах строго регламентировано в соответствии с современными стандартами [1-2]. Можно выделить три главных типа транспортных топлив, которые различаются по составу и свойствам: бензин, реактивное топливо и дизельное топливо. Дизельное топливо содержит наиболее трудноудаляемые соединения серы, такие как бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) (рис. 1), присутствие которых в топливах является причиной загрязнения окружающей среды [4].

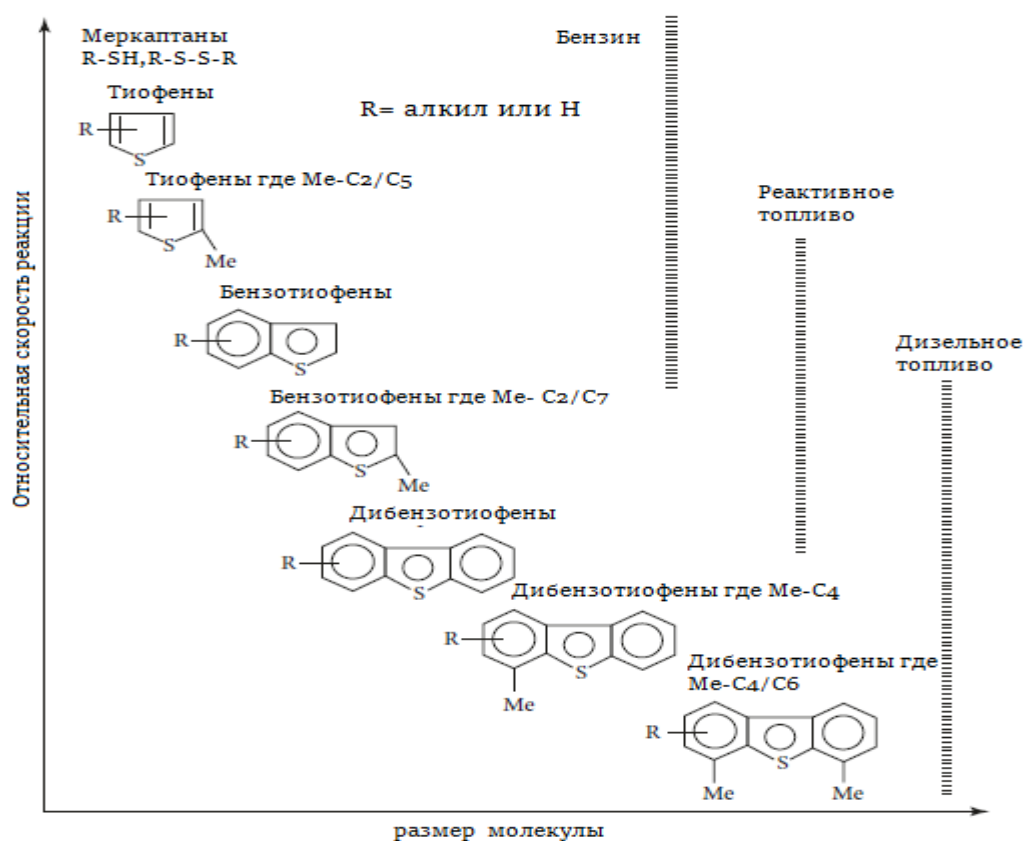


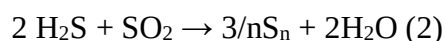
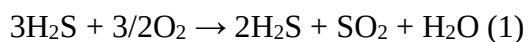
Рисунок 1- Реакционная способность серосодержащих производных в зависимости от размеров молекулы [3].

Классическими подходами к удалению серосодержащих соединений являются такие технологии, как каталитическое гидрообессеривание (ГОС), экстракция и адсорбция.

1.1.1 Каталитическое гидрообессеривание

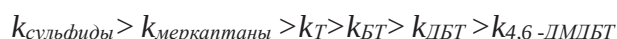
Гидрообессеривание традиционно используется на нефтеперерабатывающих заводах для очистки от серы различных топлив. Интерес к такому способу изначально стимулировался наличием водорода как продукта каталитического риформинга. Процесс ГОС на практике осуществляется в неподвижных реакторах при температуре 300–450 °С и давлении H₂ 3,0–5,0 МПа, в присутствии катализаторов гидроочистки CoMo / Al₂O₃ или NiMo/Al₂O₃ [5-7]. Сравнение каталитической активности этих двух систем было подробно изучено в работе [8]. Было обнаружено, что их активность сильно зависит от условий проведения процесса. Пара NiMo намного более активна, чем CoMo при 280 °С и низком давлении H₂S. В другой работе [9] показано, что CoMo-катализаторы более селективны в удалении серосодержащих производных, чем NiMo- катализаторы. NiMo-катализаторы имеют более высокую активность в гидрировании при тех же рабочих условиях, однако недостатком этих катализаторов является необходимость предварительной активации сульфидами или меркаптанами при высокой температуре. Как правило, процесс ГОС включает каталитическую обработку водородом с целью превращения различных соединений серы в H₂S и другие органические соединения, не содержащие серу [10-11].

На нефтеперерабатывающих заводах H₂S, полученный после ГОС, в конечном итоге преобразуется в элементарную серу по модифицированной версии процесса Клауса, где катализаторами являются оксиды металлов такие как V₂O₅, Mn₂O₃, CoO, TiO₂, и т.д. [12].



В ряде работ [13-14] было показано, что метод ГОС эффективен для удаления серы до 350-400 ppm в случае бензина и дизельного топлива, но метод не позволяет добиться глубокого обессеривания до 15 или 10 ppm. Причина этого заключается в различии типов соединений серы, присутствующих в дизеле, их реакционную способность и пути реакции. Соединения серы, содержащиеся в топливе, обычно представляют собой H₂S, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофен и его производные, а также бензотиофен и его производные.

Реакционная способность соединений серы имеет следующую последовательность [15]:



При этом температура кипения, БТ (221 °С) и его производных повышается в следующем порядке:



Таким образом, высокое содержание тяжелых производных БТ и ДБТ является причиной относительно более высокой концентрации трудноудаляемой серы в дизеле по сравнению с бензином. ГОС ДБТ и его производных протекает в основном по двум

параллельным маршрутам: прямое обессеривание и гидрирование [16]. Однако путь гидрирования преимущественно идет при высоком парциальном давлении водорода [17].

Проведение процесса при высоких давлениях приводит к гидрированию олефинов, и, как следствие, к потере октанового числа и избыточному потреблению водорода. С другой стороны, если проводить процесс в мягких условиях, то H_2S может реагировать с олефинами с образованием меркаптанов [13]. Образование меркаптанов ограничивает эффективность процесса ГОС и требует применения дополнительных методов сероочистки для удаления меркаптанов. Кроме того, при проведении процесса при атмосферном давлении и температуре $>300\text{ }^{\circ}C$, гидрирование ароматического кольца термодинамически не выгодно, и это значительно усложняет удаление тиафена и его производных [18].

В результате возникает проблем, некоторые из которых приведены ниже:

- Трудности в удалении DBT и его производных
- Необходимость селективной десульфурации тиафеновых соединений без значительной потери октанового числа [3]
- Устранение эффектов ингибирования, вызываемых ароматическими соединениями и азотными соединениями, а также H_2S при глубоком ГОС [3,19]
- Получение дешевого источника водорода и др.

Тем не менее процесс ГОС может быть модернизирован для достижения более глубокой степени сероочистки, но в этом случае важное значение приобретают капитальные затраты которые обусловлены необходимостью трехкратной загрузки катализатора, повышения температуры и парциального давления водорода [16,20].

1.1.2 Экстракционные методы обессеривания

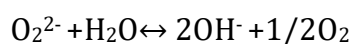
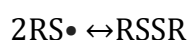
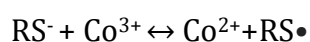
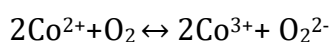
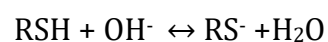
В экстракции для селективного извлечения сернистых соединений из топлива используют органические растворители, такие как диметилформамид (ДМФА) [21] диметилсульфоксид (ДМСО) [22], ацетонитрил [23] и другие.

Серосодержащие соединения в топливе имеют повышенную относительную полярность, за счет чего экстрагируются из легкой нефти с использованием несмешивающегося растворителя. Основным преимуществом экстракции по сравнению с методом ГОС являются мягкие условия процесса, что приводит к снижению потребляемой энергии, исключает необходимость в катализаторе, водороде и специальном оборудовании [24].

Эффективность экстракции зависит от полярности растворителя, однако, полярность - не единственный критерий для выбора подходящего растворителя. Например, метанол имеет достаточно высокую полярность, однако его плотность, $0,79\text{ кг/м}^3$, примерно такая

же, как у типичного легкого дизельного топлива, и поэтому он не является предпочтительным растворителем для экстракции. Кроме того, для последующего отделения и извлечения растворителя с целью повторного использования, важную роль играют такие физические параметры, как температура кипения, температура замерзания и поверхностное натяжение [13]. В зависимости от природы растворителя, для его отделения от серосодержащих соединений используют гравитационное разделение или центрифугирование.

Одним из вариантов экстракции, применяемым в промышленности, является UOP Mercox процесс, который используется для удаления меркаптанов из жидкого топлива. В процессе Mercox меркаптаны экстрагируются щелочным раствором, который обрабатывают воздухом в присутствии катализатора Mercox. При этом меркаптаны окисляются до дисульфидов, которые после разделения подвергаются гидроочистке и превращаются в сероводород и другие продукты. Указанный процесс катализируется фталоцианиновыми комплексами кобальта [25]:



В работе [26] при экстракции полиэтиленгликолем удалось снизить содержание ДБТ с 512 ppm до 10 ppm. При экстракции муравьиной и уксусной кислотой в работе [27] степень извлечения серы составила 13 и 15 % соответственно. Экстракция может быть дополнена окислением, этот процесс носит название «окислительная экстракция». Окисление с экстракцией азотсодержащими гетероциклами (N-метил-2-пирролидон) дает степень извлечения 75, а в случае ацетонитрила 64,4% серы [28].

Авторам работы [29] удалось снизить содержание серы в дизельном топливе с 150 ppm до 8 ppm применяя ионные жидкости (ИЖ), обладающие окислительными свойствами, в сочетании с экстракцией ДМФА [30]. В качестве окислителя был использован пероксид водорода, далее проводили экстракцию органическими спиртами (метанол, этанол, пропанол), в результате конечное содержание серы в образце составляло 38 ppm.

Эффективность экстракции, как правило, ограничена растворимостью органических соединений серы в растворителе. Также, несмотря на свои преимущества по сравнению с методом ГОС, экстракция сама по себе не позволяет полностью удалить серосодержащие производные. Удаления более трудноудаляемых производных удастся добиться только при

комбинированном использовании с методом ГОС или предварительным окислением, что значительно усложняет технологическую схему процесса.

1.1.3 Адсорбционная десульфуризация

Адсорбция является одним из методов селективного удаления серы и ее производных из жидких углеводородных топлив. Адсорбционная десульфурация среди других методов считается наиболее экономичной технологией благодаря простоте условий эксплуатации и регенерируемости адсорбентов, которыми являются оксиды и сульфиды металлов, цеолиты, кремнезем и активированный уголь [31-33]

Адсорбционная десульфурация [34-36] имеет следующие преимущества по сравнению с процессом ГОС:

- Отсутствие потребления водорода
- Возможность удаления замещенных ДБТ, которые реагируют с водородом только в жестких условиях
- Химическая селективность и простота интеграции в технологическую схему.

Выделяют два основных варианта метода - это физическая адсорбция, при которой разделение происходит под действием Ван-дер-ваальсовых сил и химическая адсорбция (хемосорбция), при которой обессеривание включает химическое взаимодействие между адсорбентом и серосодержащими производными.

Эффективность метода определяется физическими характеристиками адсорбента, в том числе: адсорбционной способностью, селективностью по отношению к соединениям серы, стабильностью и возможностью регенерации. Рассматривая исследования, в основе которых лежит физическая адсорбция, стоит отметить работу [37] где авторам удалось снизить содержание серы в нефти с 550 ppm на 65% в реакторе периодического действия с использованием активированного угля, цеолита 5А и цеолита 13Х в качестве сорбентов.

Интерес представляет также процесс адсорбционной десульфурации, названный IRVAD [16] который нацелен на удаление широкого спектра сероорганических соединений из различных видов топлива, включая бензин каталитического крекинга. Технология основана на взаимодействии подвижного слоя сорбента с потоком жидкого топлива. Эффективность IRVAD-процесса была доказана для бензина (1276 ppm S) и нефти (2935 ppm), в которых удалось снизить содержание серы на 90%.

Глубокой очистки от серы удастся добиться, применяя хемосорбцию. При хемосорбции S-содержащие молекулы на поверхности модифицированного носителя превращаются в углеводороды и H_2S , который впоследствии удерживается сорбентом. Различные металлы, такие как серебро [38-39], медь [40-41], никель [42-43] и церий [44-45]

широко используются в качестве активных компонентов, нанесенных на различные неорганические подложки [36, 46-48].

В табл. 1 приведены различные носители, используемые в адсорбционном обессеривании, и их каталитическая активность в окислении разных модельных субстратов.

Таблица 1. Каталитическая активность различных носителей в адсорбционной десульфурзации.

Носитель	Субстрат	Конверсия S, %	Субстрат
$S_{\text{акт}}$	ДБТ	95	[49]
$S_{\text{акт}}$	Тиофен	88	[50]
Al_2O_3	ДБТ	30	[51]
Цеолит	Тиофен, БТ	63	[52]
$NiMo/Al_2O_3$	ДБТ	56	[53]
Галлий+ Y-цеолит	ДБТ	97	[54]
Cu-Zr	Тиофен	99	[55]

Среди них каталитические системы на основе серебра демонстрируют лучшие результаты в адсорбционной десульфурации. В работе [56] при использовании системы $Ag/TiO_2-Al_2O_3$ удалось снизить содержание серы на 92% в модельной смеси бензотиофена с исходным содержанием серы 3500 ppm. Однако эффективность десульфурации при использовании большинства аналогичных адсорбционных систем не может соответствовать требуемому количеству серы в топливах из-за наличия стерических затруднений, особенно в случае ароматических соединений серы, и конкурентной адсорбции между полиароматическими углеводородами и серосодержащими производными [57-60].

Как известно, поверхностные свойства адсорбента, такие как кислотность, и дефекты, вызванные включением гетероатомов, являются ключевыми факторами, влияющими на эффективность адсорбционной десульфурации. В работе [61] авторы обнаружили, что легирование $SeOx$ может значительно облегчить дисперсию и изменить валентное состояние Ag , и, как следствие, улучшить адсорбционные характеристики. Образец $Ag/TiO_2-Al_2O_3$, модифицированный B_2O_3 , показал более высокие адсорбционные свойства из-за наличия более слабых кислотных центров [62]. Добавление TiO_2 также может повысить доступность активных центров и улучшить дисперсию Ag , что обеспечивает более высокие адсорбционные характеристики [63].

Наряду с преимуществами, данный метод имеет ряд недостатков, такие как трудность регенерации адсорбента без потери сорбционных характеристик и удаления ароматических производных серы (тиофен, 4,6 ДМДБТ).

1.2 Окислительные методы обессеривания

В последнее время метод окислительной десульфурации (ОДС) превратился в реальную альтернативу и дополнение к методу ГОС, создавая тем самым новые возможности для нефтеперерабатывающей промышленности. Процессу окислительного обессеривания уделяется большое внимание из-за более высокой эффективности удаления производных тиофена и других ароматических соединений серы по сравнению с методом ГОС. Основным достоинством окислительной десульфурации является возможность проведения процесса в очень мягких условиях. В этом разделе рассматриваются исследования в области селективного удаления сероорганических соединений, присутствующих в жидком топливе, посредством окислительной десульфурации, включающей окисление с использованием неорганических и органических кислот, биообессеривание, окисление оксометаллатами и другие альтернативные методы.

1.2.1 Окисление в присутствии кислот

Окислительное обессеривание является двухстадийным процессом (рис. 2, 3). На первом этапе серосодержащие соединения в топливе окисляются до соответствующих сульфонов или сульфоксидов в присутствии окислителей.

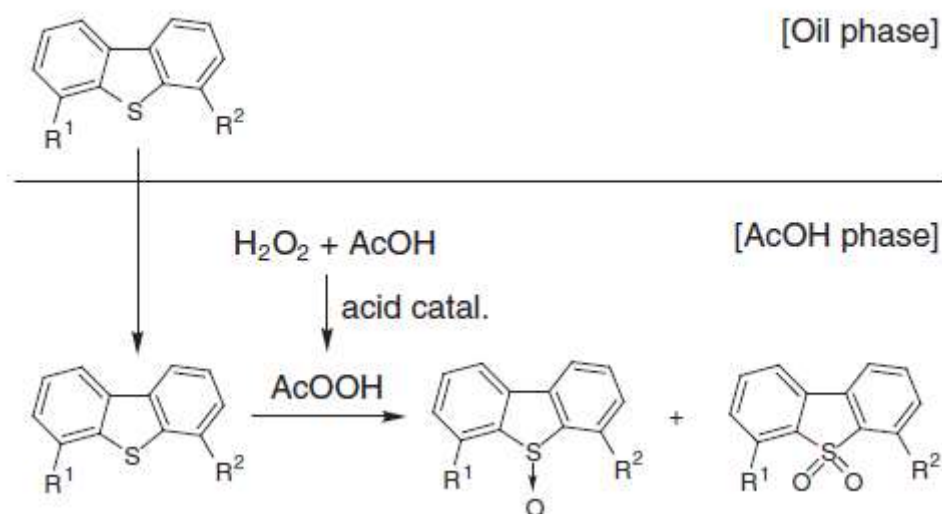


Рисунок 2 - Схема окисления серосодержащих производных в присутствии кислот [64].

На втором этапе окисленные соединения серы удаляются из реакционных смесей методом адсорбции или жидкостной экстракции.

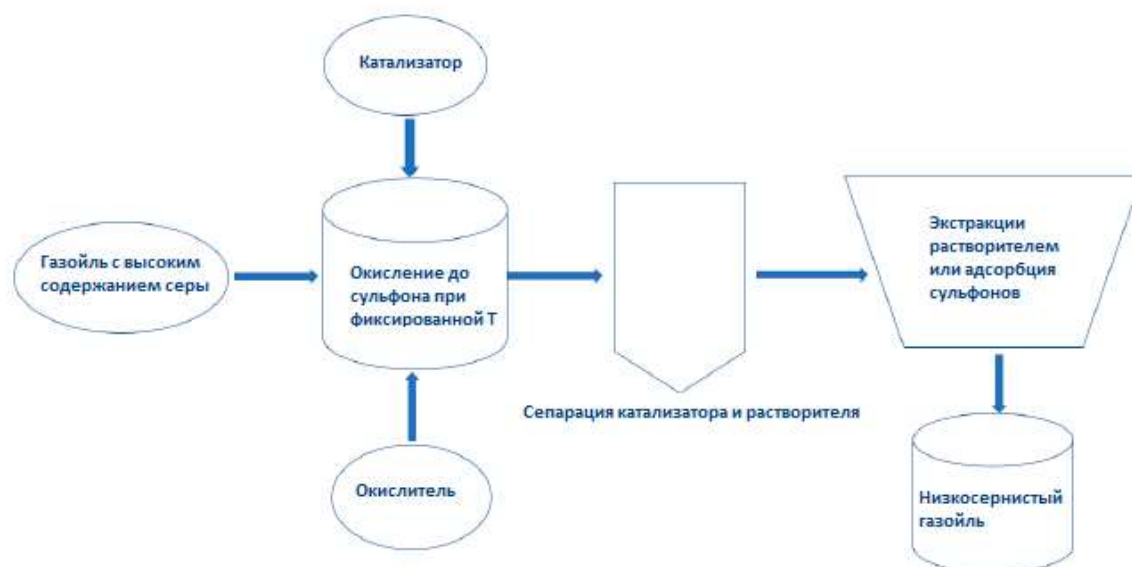


Рисунок 3 - Технологическая схема окислительной десульфуризации в присутствии кислот [2].

В работе авторы [65] проводили окисление модельной смеси ДБТ с использованием бихромата калия в качестве окислителя (рис. 4). Степень обессеривания повышали путем добавления кислот Льюиса (SnCl_2 , CaCl_2 or CuCl_2), в присутствии которых органические кислоты показывают лучшие экстракционные характеристики по отношению к соединению серы [66].

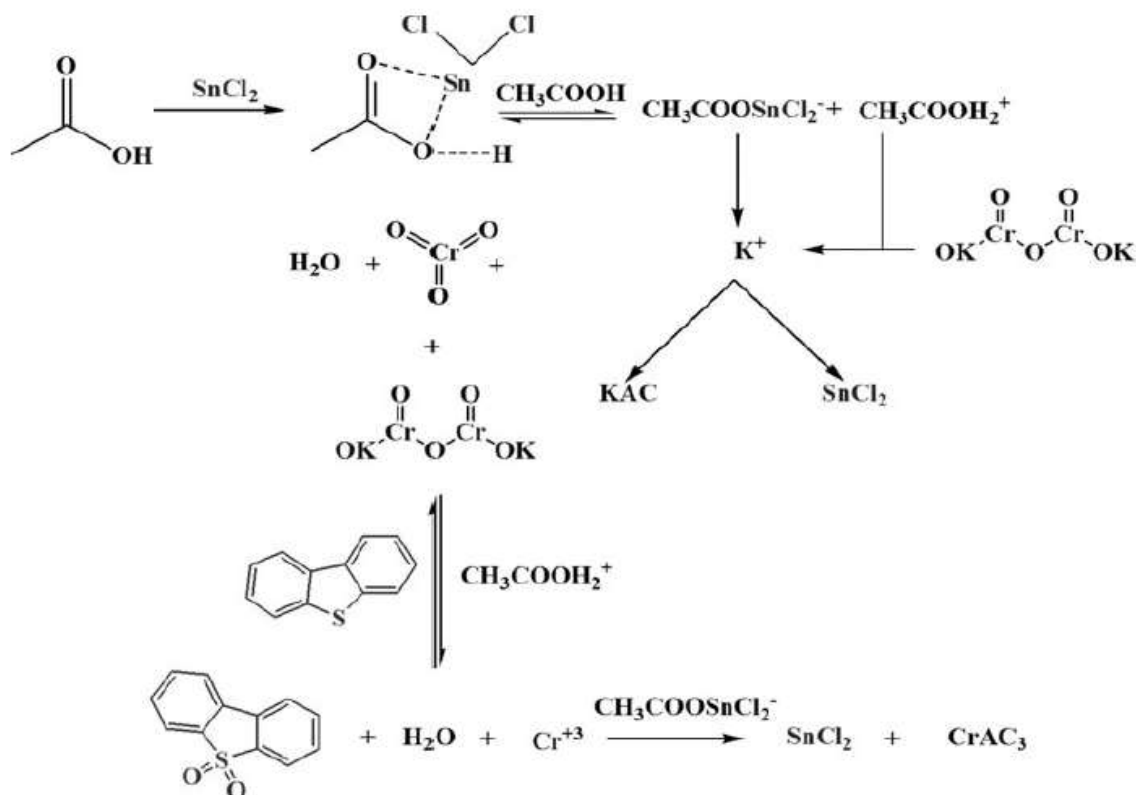


Рисунок 4 - Механизм окисления ДБТ в присутствии бихромата калия [65].

Дальнейшую экстракцию проводили в присутствии уксусной кислоты. При оптимальных условиях авторам удалось снизить содержание серы с 1000 до 300 ppm.

ОДС модельных топлив, содержащих БТ, ДБТ и его производные, с муравьиной кислотой в качестве катализатора и H_2O_2 в качестве окислителя, проводили в работе [67]. В качестве экстрагента использовали ацетонитрил. Было установлено, что эффективность удаления серы составляет 100% при молярном соотношении муравьиная кислота к сере 222:1. Параллельно в работе [68] исследовали обессеривание модельного газойля с использованием H_2O_2 в качестве окислителя и уксусной кислоты в качестве катализатора. Степень удаления серы составила 90% при оптимальных условиях реакции.

Органические надкислоты являются очень сильными окислителями и способны окислять практически все соединения серы. Эти соединения обладают высокой реакционной способностью и коррозионными свойствами, и по этой причине их получают *in situ* взаимодействием H_2O_2 и карбоновой кислоты (муравьиной или уксусной кислоты). С использованием надуксусной кислоты в качестве окислителя авторам [69] удалось полностью удалить ДБТ из модельной смеси. Однако объем используемого окислителя оказался столь велик по сравнению с удаляемой серой, что, предлагаемый способ оказался нетехнологичным по экономическим причинам.

Несмотря на очевидные преимущества, метод ОДС имеет определенные недостатки. Использование растворимых органических кислот в качестве катализаторов вызывает проблемы дальнейшего разделения реакционной смеси, а также заметно влияет на свойства дизельного топлива. Кроме того, возникает проблема регенерации: катализаторы на основе органических кислот восстанавливаются частично или вообще не восстанавливаются в ходе процесса.

1.2.2 Биообессеривание

Сущность этого метода десульфуризации заключается в способности некоторых микроорганизмов перерабатывать серосодержащие производные, например ДБТ, и тем самым снижать содержание серы в топливе. Метод имеет ряд преимуществ, среди которых следует отметить мягкие условия проведения процесса, энергоэффективность, возможность удаления производных тиофена и селективность.

Биодесульфуризация используется в качестве альтернативы или дополнения к существующим технологиям сероочистки (ГОС), так как позволяет удалить ароматические серосодержащие производные (ДБТ, 4,6ДМДБТ) [70]. В цитируемой работе авторы исследовали обессеривание модельной смеси ДБТ (исходное содержание серы, 174 мг/л) в присутствии микроорганизмов *Gordonia*. Эти бактерии способны удалять серу из топлива через метаболический процесс путем селективного расщепления связи углерод-сера. В оптимальных условиях степень обессеривания составила 82%. До настоящего времени выявлено два пути метаболического разрушения ДБТ. Наиболее распространенный путь деструкции ДБТ известен как «путь Кодاما», [71]. Есть несколько работ, в которых показано, что переработка ДБТ может осуществляться по этому пути разными бактериями, например, *Pseudomonas* [72], *Beijerinckia* [73] и *Rhizobium* [74]. При таком варианте сначала окисление осуществляется по боковому ароматическому кольцу ДБТ с последующим расщеплением гетероцикла. В другой работе [75] *Xanthobacter polyaromaticivorans* 127W был описан как штамм, способный расщеплять широкий спектр циклических ароматических соединений, включая ДБТ. Этот процесс приводит к накоплению 3-гидрокси-2-формилбензотиофена в качестве водорастворимого конечного продукта. Сульфатредуцирующие бактерии способны также анаэробно обессеривать модельные соединения и ископаемое топливо. Показано, что бактерии *Desulfomicrobium escambium* и *Desulfovibrio longreachii* могут обессеривать ДБТ, при этом ароматические производные не являются конечным продуктом окисления. В работе [76] описан липопептидный биосурфактант *Bacillus* sp. Lv13 и его комбинированное влияние на биодесульфурацию дибензотиофена. *Bacillus* sp. Lv13 - это умеренно теплолюбивая бактерия, которая имеет

сходство с *Bacillus licheniformis*, обладающей высокой десульфуривающей способностью. Его биосурфактант является своего рода липопептидом, который обладает высоким эмульгирующим свойством и более низким значением критической концентрации мицеллообразования. Эти характеристики помогают стабилизировать эмульсию и улучшить массообмен (рис. 5).

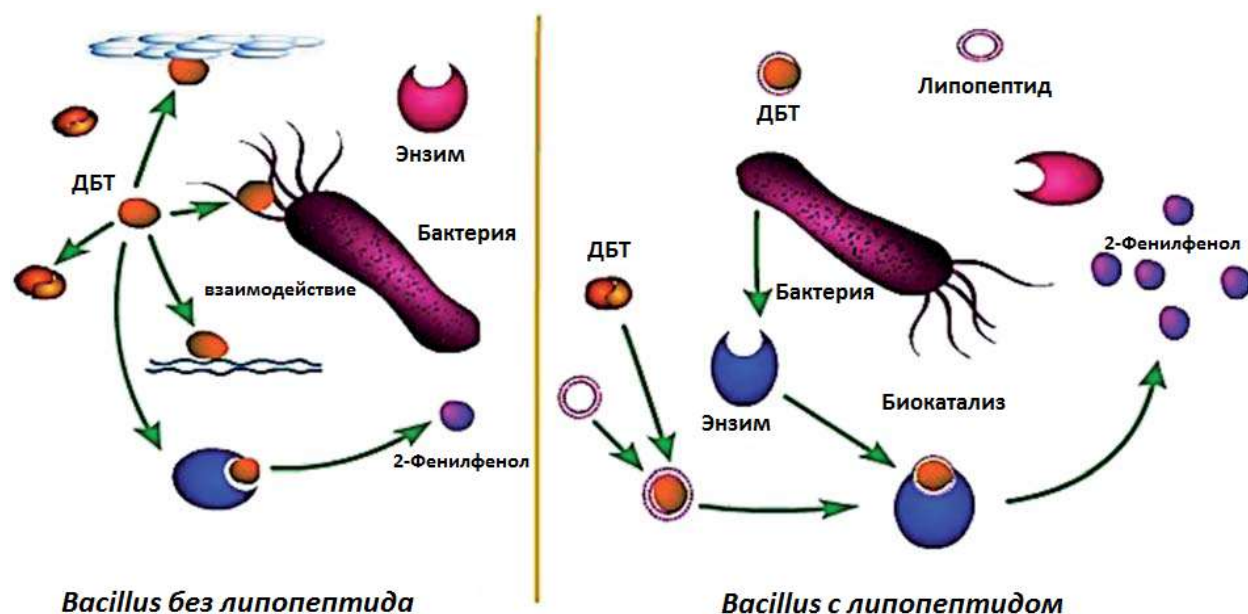


Рисунок 5 - Влияние липопептида на механизм биообессеривания [76].

Как следствие, добавление липопептида в реакционную среду увеличивало степень удаления ДБТ. Некоторые другие микроорганизмы и их каталитическая активность приведена в табл. 2.

Таблица 2. Каталитическая активность различных микроорганизмов в биообессеривании.

Микроорганизм	Субстрат	Конверсия S, %	Ссылка
<i>Gordonia alkanivorans</i> RIPI90A	ДБТ	90	[77]
<i>Mycobacterium</i> sp. ZD-19	Тиофен	100	[78]
<i>Mycobacterium goodii</i> X7B	ДБТ	99	[79]
<i>Rhodococcus erythropolis</i> IGTS8	ДБТ	80	[80]
<i>Gordonia alkanivorans</i> strain 1B	ДБТ	63	[81]
<i>Bacillus subtilis</i> WU-S2B	ДБТ	50	[82]
<i>Pseudomonas stutzeri</i> UP-1	ДБТ	74	[83]
<i>Sphingomonas subarctica</i> T7b	ДБТ	94	[84]
Bacterium, strain RIPI-22	ДБТ	77	[85]

Pseudomonas delafieldii R-8	Дизель	47	[86]
-----------------------------	--------	----	------

Стоит отметить, что метод имеет ряд серьезных недостатков, среди которых можно отметить невысокую продолжительность жизни бактерий и трудность разделения смеси при обессеривании больших объемов топлива.

1.2.3 Полиоксометаллаты (ПОМ)

ПОМ - класс структурноразнообразных анионных металл-кислородных кластеров W, Mo, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Zn и Mn и др. [87]. В интерпретации [88], ПОМ — это отрицательно заряженные полиядерные комплексы металлов с одним или несколькими мостиковыми атомами кислорода. Химия ПОМ весьма богата и разнообразна благодаря их легко модифицируемым физическим и химическим характеристикам. Исследования ПОМ активно развиваются в катализе, материаловедении, аналитической химии, медицине и науке о жизни, электро- и фотохимии. Такой большой интерес объясняется рядом преимуществ, которыми обладают данные соединения. Во-первых, многие ПОМ обладают очень сильной Бренстедовской кислотностью, что делает их интересными для различных кислотных реакций, таких как этерификация, 35 переэтерификация, гидролиз, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафту, перегруппировка Бекмана [89-91]. Во-вторых, некоторые ПОМ обладают основными свойствами и могут быть использованы в соответствующих каталитических реакциях [92-95]. В-третьих, хорошо известно, что ПОМ переходных металлов обладают быстрым и обратимым многоэлектронным окислительно-восстановительным переходом в мягких условиях, что делает их перспективными катализаторами окисления алканов, ароматических соединений, олефинов, спиртов и т.д [96-101].

Стоит отметить, что такие химические свойства ПОМ, как кислотно-основная сила, окислительно-восстановительный потенциал и растворимость в водных или органических средах, могут быть направленно изменены в широком диапазоне путем плавного изменения состава и структуры. Кроме того, по сравнению с обычными металлоорганическими комплексами, ПОМ обладают более высокой термической и химической стабильностью.

Описанные свойства обусловлены структурными характеристиками гетерополианионов. Топологические структуры Кеггина, Уэллса-Доусона, Андерсона, Во, Сильвертона, Линдквиста, Уикли, Страндберга, Финке и Прейссlera являются 10 базовыми структурами ПОМ (рис. 6).



Рисунок 6 - Базовые структуры ПОМ [102].

Четыре типа структур являются наиболее распространенными для ПОМ. Это структуры Кеггина - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, Андерсона - $[XM_6O_{24}]^{n-}$, Лингвиста - $[M_6O_{19}]^{n-}$ и Велл-Доусона - $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. Кеггиновские анионы являются самые распространенными гетерополианионами в катализе. Идеальная кеггиновская структура α типа имеет T_d симметрию и состоит из центрального тетраэдра XO_4 , окруженного 12 октаэдрами MO_6 . Октаэдры объединены в четыре триплета Mo_3O_{13} , которые в свою очередь соединены друг с другом и с центральным тетраэдром [103].

Простота составления этих кластерных молекул и их совместимость с различными системами (подложки, добавки, растворители) объясняют их широкое применение в качестве катализаторов обессеривания [104].

ПОМ используются как в качестве гомогенных, так и гетерогенных катализаторов в реакциях ОДС. Много работ посвящено окислительной десульфуризации гетерополикислотами с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. Схема протекания гомогенно каталитических реакций обессеривания в двухфазных системах продемонстрирована на рис. 7.

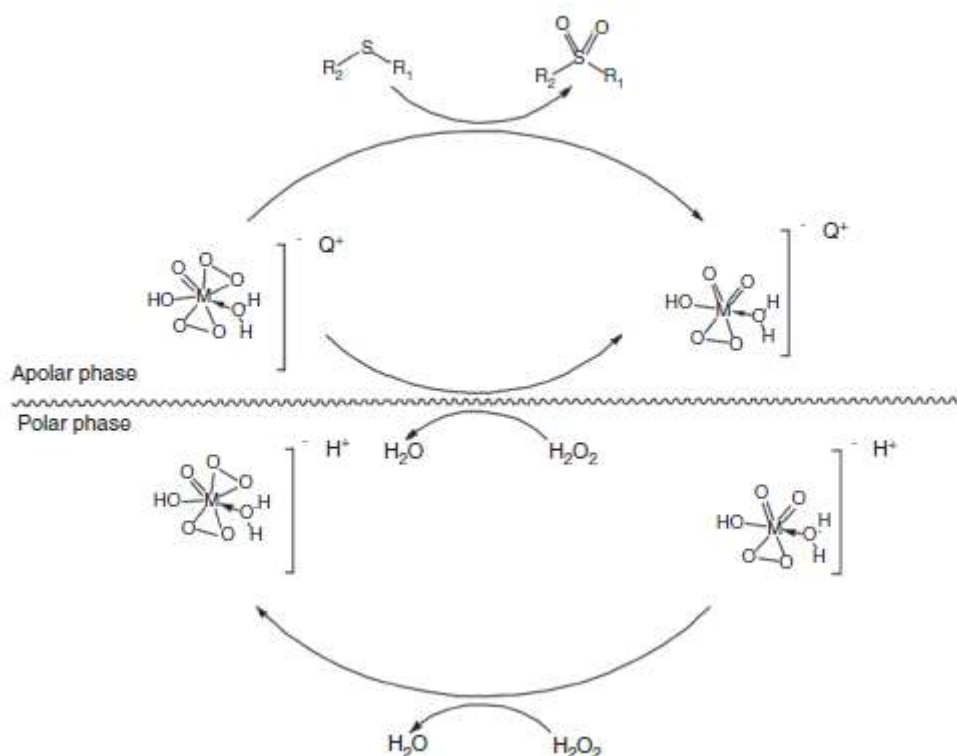


Рисунок 7 - Каталитический цикл гомогенного окисления соединений серы [105].

Интересный процесс был предложен в работе [106] с использованием гетерополикислот кеггиновского типа и их солей алюминия в качестве катализаторов десульфуризации. Реакции проводили в двухфазных смесях изооктан/ацетонитрил, с ДБТ в качестве модельного соединения серы и пероксидом водорода в качестве окислителя. Примечательно, что только реакции, катализируемые $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, приводили к полному окислению ДБТ в сульфон, который затем полностью экстрагировался ацетонитрилом, снижая содержание серы в изооктане с 1000 ppm до 1 ppm. Ряд эффективности катализаторов в окислении модельной смеси выглядит следующим образом: $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{AlPW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Максимальная степень удаления ДБТ (99%) для самого активного катализатора ($\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$) были достигнута в течение короткого времени (около 2 часов) в мягких условиях реакции.

В работе [107] были получены гибридные каталитические системы, состоящие из гетерополикислот различного типа: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (ФВК), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (ФМК) и $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, и пористого металлоорганического каркаса на основе бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1). Такой подход обеспечивает восстановление катализатора и стабильность в ходе реакционного процесса [108]. Катализаторы в двухфазных системах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{вода}$ и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{EtOH}$ проявили высокую активность в селективном окислении сульфидов

до соответствующих сульфоксидов и сульфонов (100%). В окислении модельной смеси ДБТ максимальная конверсия составила 90 %. Однако, несмотря на высокую каталитическую активность, в результате четырех последовательных циклов конверсия субстрата снижалась для всех систем в среднем на 15-20 %, что говорит о частичном разрушении катализаторов.

Попытки повышения стабильности гетерополиоксидов были предприняты в работе [109] путем включения $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в TUD-1, представляющий собой мезопористый силикагель. Катализаторы HPW-TUD-1 были протестированы в реакции ОДС модельной смеси с ДБТ и перекиси водорода в качестве окислителя. Для полученного катализатора 20HPW-TUD-1 степень удаления ДБТ достигала 98%, и потеря каталитической активности после трех последовательных циклов составила всего 2%. Различные ограничения для гомогенно-каталитических реакций, включающие низкую удельную площадь поверхности, высокую растворимость в полярных растворителях, сложность разделения, создают вторичные проблемы, такие как необходимость применения многоступенчатых схем и высокая вероятность загрязнения топлива тяжелыми металлами. Как один из вариантов устранения данных недостатков был предложен гетерогенный процесс, в основе которого лежало закрепление гетерополиоксидов на различные минеральные носители [110-113].

В работе [114] показано, что гетерополиоксиды кеггинового типа, нанесенные на активированный уголь (рис. 8), являются активными катализаторами окислительной десульфурации модельного дизельного топлива в двухфазной системе гептан/ H_2O с использованием 30% H_2O_2 в качестве окислителя.

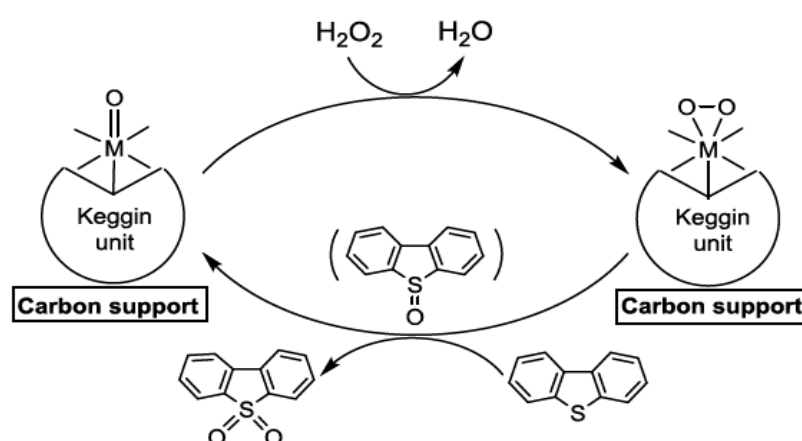


Рисунок 8 - Схема окисления ДБТ в присутствии H_2O_2 , катализируемого $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}_{\text{акт}}$ [114].

Каталитическая активность систем ГПК/ $\text{C}_{\text{акт}}$ меняется в следующем порядке: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Для наиболее активного катализатора,

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}_{\text{акт}}$, степень удаления ДБТ из модельного дизельного топлива при 60 °С составила 100%. Стоит отметить, что активность данного катализатора в 8 последовательных циклах окисления ДБТ практически не снижалась. Нанесенные на углерод ГПК, в отличие от своих гомогенных аналогов, сохраняют кеггиновскую структуру и образуют активные пероксокомплексы, которые окисляют бензотиофены до соответствующих сульфоксидов и сульфонов. В другой работе [115] была получена гетерогенная система, представляющая собой ФВК, нанесенную на мезо/макропористый кремнезем. Катализатор был протестирован в окислительной десульфурации ДБТ с использованием H_2O_2 в качестве окислителя. При 30 °С за 100 мин конверсия ДБТ составила 100 %. Каталитическую активность можно объяснить высокой удельной поверхностью образцов, вследствие чего увеличивается количество доступных активных центров. Кроме того, упорядоченная мезо-макропористая структура катализатора позволяла окислять ароматические сульфиды до сульфонов без существенных диффузионных ограничений. Катализатор также продемонстрировал хорошую стабильность: после 6 последовательных циклов снижение конверсии составило всего 1,9%.

Авторы работы [116] в качестве подложки для ГПК использовали оксид алюминия. Модельный субстрат 4,6-ДМДБТ полностью окислялся через 60 минут после начала реакции при 60 °С, атмосферном давлении и мольном соотношении О/С равном 3. Активность каталитического окисления субстратов снижалась в следующем порядке $\text{DBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT}$. Конверсия субстрата составила 98,8% после нескольких последовательных циклов пероксидного окисления.

Монтмориллонит, относящийся к подклассу слоистых силикатов, был использован в качестве носителя в работе [117]. Каталитическая активность ФВК, нанесенной на монтмориллонит, была измерена в ОДС модельной смеси ДБТ и сырой нефти с последующей экстракцией гексаном и этанолом. Результаты экспериментов показывают, что конверсия составила 97% для модельной смеси ДБТ и 47% сырой нефти. После 7 последовательных циклов окисления модельной смеси конверсия снизилась на 14%.

Высокая каталитическая активность, простота разделения и мягкие условия проведения реакции являются преимуществом нанесенных гетерополикислот, однако недостатком таких систем является низкая устойчивость ГПК и их склонность к разрушению под действием температуры и окислителей.

1.2.4 Гетерогенные системы на основе оксидов металлов

Среди гетерогенных катализаторов особое внимание уделяется системам на основе переходных металлов и их оксидов, диспергированных на носителе с большой удельной

площадью. Предложены системы на основе молибдена [118-122], ванадия [123-124] и вольфрама [125-127] в качестве активных фаз. Проведены сравнительные исследования различных каталитических систем [128-129] и рассмотрены носители различной природы, в том числе оксид алюминия [130-132], кремнезем [133-134] и цеолиты [135-136]. Растет интерес к молекулярным ситам, мезопористым силикатам и активированному углю [137-139]. Полученные на их основе каталитические системы в основном испытывали на модельном сырье и низкосернистых светлых фракциях. В работе [140] охарактеризованы свойства катализатора на основе оксида вольфрама. Каталитические реакции были проведены на модельной смеси ДБТ с исходным содержанием серы 500 ppm. При температуре реакции 60 °С конечное содержание S составило 10 ppm. Кроме того, катализатор проявил достаточно высокую стабильность в 5 последовательных циклах окисления. Было установлено, что эффективность катализатора в окислительной десульфурации обусловлена как амфифильными свойствами, так и кислородными дефектами коллоидной системы. В другой работе [141] проведено сравнение каталитической активности моно-, би- и триметаллических катализаторов на основе оксида молибдена MoO_3 . Катализаторы были получены методом пропитки, в качестве носителя использовали Al_2O_3 . Установлено, что добавление легирующих металлических добавок (V,W) к катализатору $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ значительно улучшает каталитические характеристики в следующем порядке: моно- < би- < триметаллический оксид. Каталитические испытания проводились на модельных смесях тиафена, ДБТ и 4,6ДМДБТ с последующей экстракцией. При следующих условиях реакции: ТБГП (трет-бутилгидропероксид): сера 3:1, 2,13% V/4,08% W/16,07% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,2 г), 60 °С, 30 мин, конверсия серы в модельных смесях составила более 90%, а для дизельной фракции (500ppm) - 75%.

Авторами работы [142] предложен катализатор на основе смешанных оксидов молибдена MoO_3 и ванадия V_2O_5 на мезопористом силикате MCM-41. При максимальной концентрации металлов $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ (20% MoO_3 , 20% V_2O_5 и 60% MCM-41) конверсия в окислении модельной смеси ДБТ составила 99,06%. В аналогичной работе [143] для системы смешанных оксидов WO_3 и MoO_3 на оксиде алюминия (4.35% WO_3 , 16.52% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) конверсия субстрата в модельных смесях составила: 92,5% для тиафена, 100% для ДБТ и 100% 4,6-ДМДБТ при 60 °С.

В статье [144] описана серия катализаторов WO_3/TiO_2 с пористой структурой при различных температурах прокаливания. Было обнаружено, что температуры прокаливания оказывает большое влияние на текстурные характеристики образцов. Катализатор после прокаливания при 550 °С (550- WO_3/TiO_2) имел мезопористую структуру и наибольшую удельную площадь поверхности. При окислении ДБТ на катализаторе 550- WO_3/TiO_2

конверсия составила 100% при оптимальных условиях. После 6 последовательных циклов окисления конверсия снизилась до 96,7%, т.е. катализатор обладает хорошей стабильностью. Кроме того, единственным продуктом окисления ДБТ являлся сульфон. Активность катализатора на других субстратах снижалась в следующем ряду: ДБТ > 4-МДБТ > 4,6-ДМДБТ > БТ.

В работе [145] проведено изучение нанокатализатора на основе оксида цинка на Al_2O_3 (рис. 9). Нанокатализатор (композит $\text{ZnO}/\text{нано-Al}_2\text{O}_3$) получали осаждением оксида цинка на наноразмерный Al_2O_3 в одну стадию.

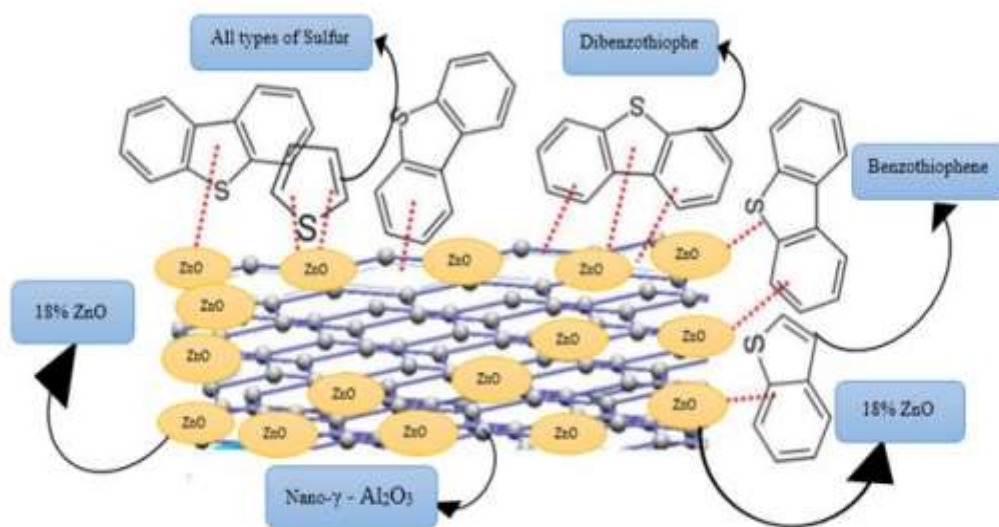


Рисунок 9 - Структура нанокатализатора $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [145].

Каталитические испытания по десульфуризации проводили в керосине, окисляя серосодержащие соединения кислородом воздуха в реакторе периодического действия (рис. 10).

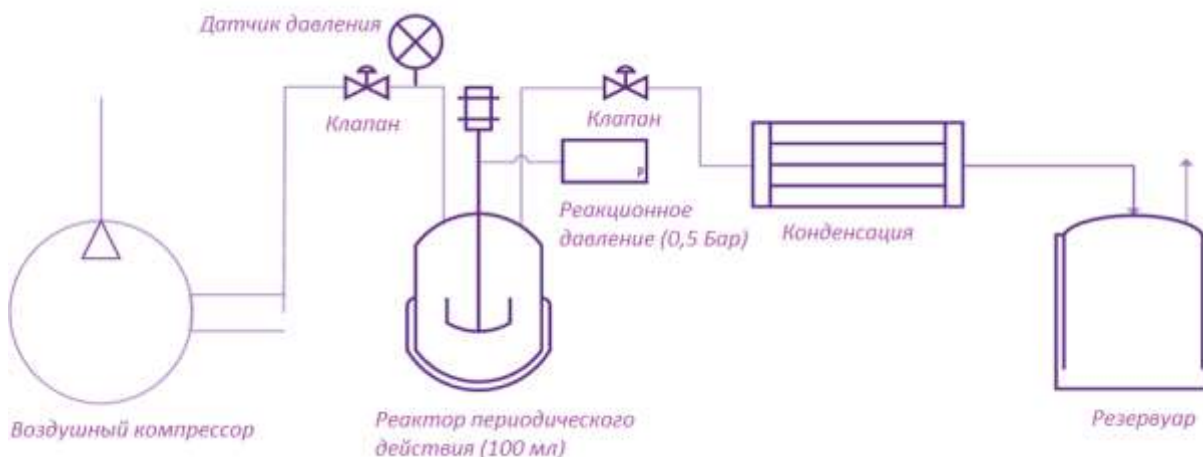


Рисунок 10 - Схема десульфуризации керосина в реакторе периодического действия [145].

С использованием этого катализатора проведен ряд экспериментов, в ходе которых варьировали температуру от 150 до 190 °С, время реакции от 30 до 50 мин и массу катализатора от 0,4 до 1 г. Конверсия составила 70% при температуре реакции 190 °С, времени реакции 50 мин и 1 г загрузки катализатора.

В работе [146] синтезированы биметаллические катализаторы на основе оксидов церия и железа, нанесенных на активированный уголь (Ce/Fe-С_{акт}) методом пропитки, которые испытывали в окислении дизельной фракции трет-бутилгидропероксидом (ТБГП). Было установлено, что оптимальная температура реакции составляет 60 °С. Катализатор Ce/Fe-С_{акт} (80:20), прокаленный при 400 °С, оказался наиболее активным, и конечное содержание серы в дизельной фракции (440 ppm) составило 37 ppm.

Методом пропитки получены катализаторы на основе церия и марганца на Al₂O₃ [147]. Было установлено, что каталитическая активность биметаллического образца Mn/Ce/Al₂O₃ выше, чем у монометаллического Ce/Al₂O₃. Определены оптимальные условия процесса: соотношение ТБГП:сера 3:1, 5,26% Mn, 11,68% Ce/Al₂O₃, температура 45°С, в этих условиях за 30 мин происходит полное удаление модельных сероорганических соединений. Каталитические испытания проводили на модельных смесях тиафенов и дизельной фракции. Максимальная конверсия субстрата составила 93.4% для тиафена, 97.9% для ДБТ, 83.9% для 4,6-ДМДБТ и 79.0% в прямогонной дизельной фракции. Авторами был предложен механизм реакции на примере окисления ДБТ. Как известно из литературных данных, пероксокомплексы образуются в результате нуклеофильной атаки металла молекулами окислителя (ТБГП) [121, 148]. В цитируемой работе образование пероксокомплексов (III) происходит в результате взаимодействия ТБГП и частиц Ce или/и Mn (рис. 11). Образовавшийся пероксокомплекс (III) подвергается нуклеофильной атаке субстрата (IV), в котором атом серы имеет высокую электронную плотность. После нуклеофильной атаки субстрат окисляется с последовательным образованием сульфоксида (V) и сульфона (VII), а также третбутанола (VI) как побочного продукта реакции.

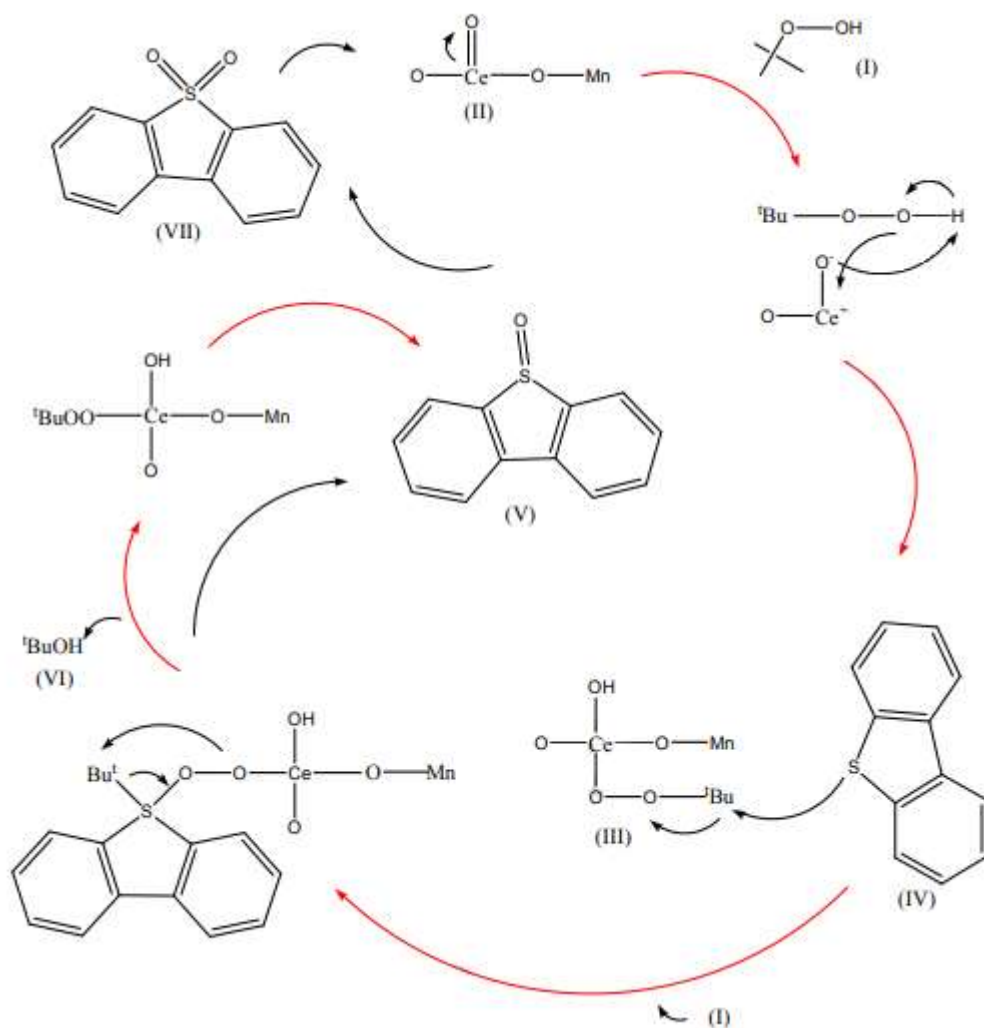


Рисунок 11 - Механизм окисления ДБТ в присутствии ТБГП и Mn/Ce/Al₂O₃ [147].

Катализатор H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂-SiO₂ был получен путем иммобилизации ФВК на диоксиде кремния, модифицированном диоксидом циркония (рис. 12). Полученный катализатор использован в окислительной десульфурации модельной смеси ДБТ с исходным содержанием серы 100 ppm. При оптимальных условиях реакции степень удаления серы из модельной смеси составляла 99%.

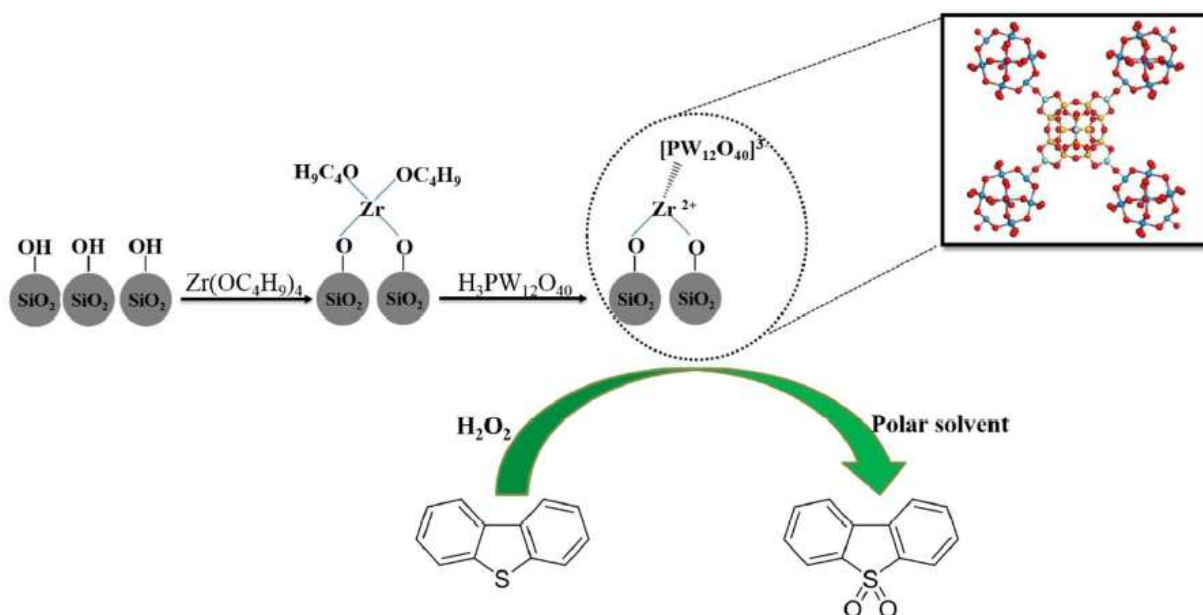


Рисунок 12 - Структура катализатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ [149].

Катализатор может быть использован 19 раз без заметного снижения каталитической активности в процессе окислительной десульфуризации. По мнению авторов, катализатор $\text{HPW}/\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ проявляет высокую каталитическую активность в окислительных реакциях благодаря сильному взаимодействию между активным ФВК и носителем $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$. Для сравнения активность аналогичного катализатора на немодифицированном носителе была ниже, и к 18 циклу конверсия снижалась на 20%.

1.2.5 Другие методы окислительного обессеривания

Ультразвуковая окислительная десульфуризация (УЗОД)

В последние годы внедрен эффективный инновационный метод окислительной десульфурации с помощью ультразвука, который создал новое направление в нефтехимической промышленности. Метод имеет несколько преимуществ по сравнению с обычным процессом ОДС с перемешиванием. Использование ультразвукового зонда увеличивает скорость десульфурации благодаря более высокой диспергирующей способности по сравнению с механическим перемешиванием. В процессе УЗОД улучшаются кинетические показатели благодаря увеличению массопереноса в гетерогенной реакционной системе [150-151]. В работе [152] авторы изучали УЗОД модельного топлива с использованием катализатора на основе ФВК на активированном угле. Модельную смесь, содержащую трудноокисляемые сернистые соединения (тиофен, БТ и ДБТ), растворяли в толуоле, и в реакционную смесь добавляли H_2O_2 в качестве

окислителя. В эксперименте был применен полный факторный дизайн для скрининга и факторно-центрированная схема для оптимизации эксперимента. Окисление сернистых соединений достигало 94,74% при 25,52 масс.% концентрации H_2O_2 , загрузке катализатора 983,9 мг и времени обработки ультразвуком 76,36 мин. Исследование также показало, что 99% серы было удалено из керосина применением оптимизированных параметров УЗОД и 4-кратной экстракции ацетонитрилом.

Ультразвуковую обработку [153] применяли в окислительной десульфурации газойля с исходным содержанием серы 0,221 масс.%, используя H_2O_2 в качестве окислителя и муравьиную кислоту в качестве катализатора (рис. 13) Эксперимент был оптимизирован с использованием методологии поверхности отклика (RSM) и дизайна Бокса-Бенкена.

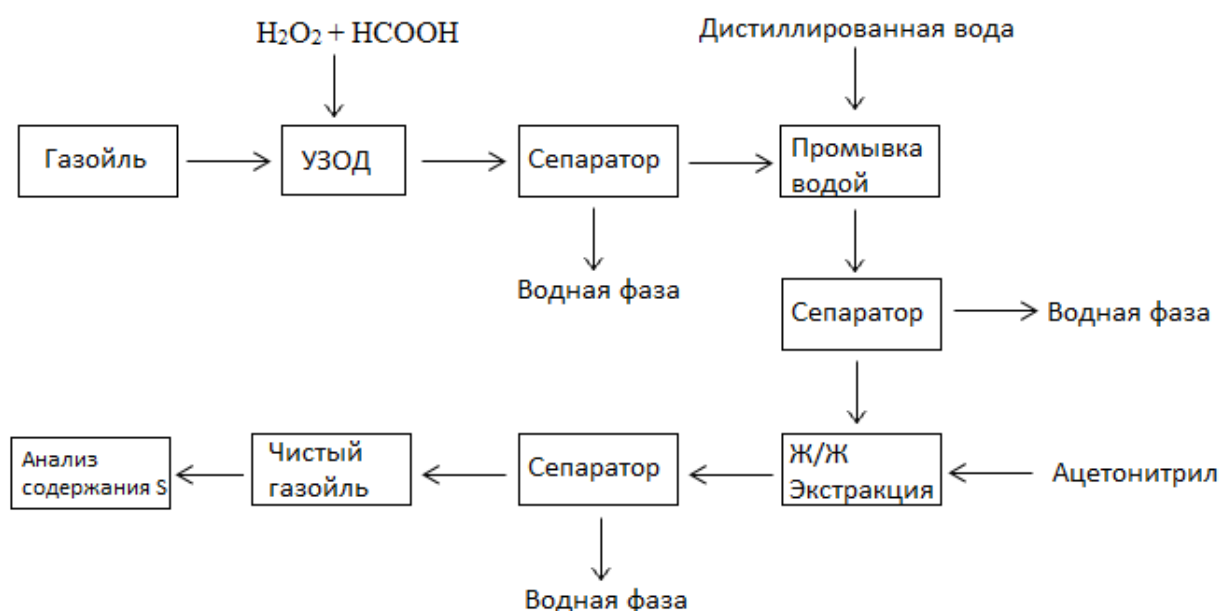


Рисунок 13 - Схема десульфуризации газойля с применением УЗОД [153].

Максимальная десульфурация была достигнута при следующих оптимальных условиях реакции: температура 50°C, время и мощность обработки ультразвуком 19,81 мин и 7,78 Вт / мл, H_2O_2 :S 46,36:1, HCOOH : H_2O_2 3,22:1. Степень удаления серы составила 96,2% после четырехкратной экстракции ацетонитрилом. В некоторых исследованиях сообщают об успешном применении УЗОД в очистке мазута в мягких условиях [120, 154].

Несмотря на ряд преимуществ, процесс УЗОД имеет определенные недостатки: он является энергозатратным и нетехнологичным, т.к. требует определенного sonoreактора, усилителя и генератора.

Фотохимическое обессеривание

Облучение ультрафиолетовым и видимым светом использовали в качестве дополнения к ODS. Метод основан на применении ртутных ламп высокого давления и Хе-Нг ламп в УФ области ($\lambda > 290$ нм) для прямого окисления ДБТ и его алкильных производных [155].

В работе [156] предложены методы очистки углеводородного топлива с использованием сорбента TiO_2 и катализатора Ag/TiO_2 при УФ облучении. Результаты показали, что степень удаления серы на TiO_2 была увеличена на 50%, а для системы Ag/TiO_2 наблюдалось снижение конверсии субстрата. Данный факт авторы объясняют тем, что УФ обработка в присутствии воды может увеличить бренстедовскую кислотность Ti(IV)AON центров, что положительно сказывается на десульфурации. Снижение эффективности удаления серы Ag/TiO_2 под воздействием УФ облучения вызвано фотовосстановлением ионов Ag^+ , что было подтверждено результатами РФЭС.

В работе [157] изучено фотокаталитическое окисление ДБТ пероксидом водорода с использованием силикатно-молекулярных сит титана TS-1 в качестве фотокатализатора при облучении ультрафиолетовой лампой. Согласно данным масс-спектрального анализа, продуктами фотоокисления DBT являлись 5-оксид DBT, 5,5-диоксид DBT и SO_4^{2-} . В оптимальных условиях максимальная конверсия серы составила 75%. В работе также была изучена кинетика процесса и определено, что фотокаталитическое окисление ДБТ имеет первый порядок по субстрату. Проанализирован механизм фотокаталитического окисления ДБТ на TS-1 и предложена схема процесса (рис. 14)

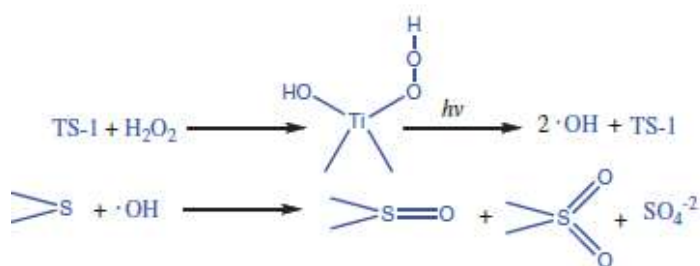
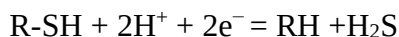


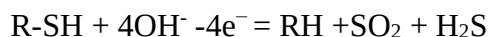
Рисунок 14 - Схема фотокаталитического окисления ДБТ на TS-1 [157].

Согласно предложенному механизму, на первой стадии TS-1 взаимодействует с перекисью водорода с образованием пероксокомплексов титана, которые далее под действием УФ облучения образуют $\text{OH}\cdot$. Образовавшийся гидроксильный радикал в свою очередь атакует ДБТ с образованием сульфоксидов, сульфонов и серной кислоты.

Электрохимическое обессеривание основано на электродном восстановлении и / или окислении серосодержащих соединений в топливе. Электрохимическое катодное восстановление органических соединений серы (R-SH) приводит к образованию H_2S в соответствии с уравнением реакции:



Электрохимическое анодное окисление органических соединений серы описывается уравнением:



Электрохимическое окисление с использованием нанотрубок (NTs) анодного оксида алюминия (AAO) и CeO_2 в качестве катализатора [158] проводили на модельных смесях БТ (1000 ppm), ДБТ (600 ppm) и ДМДБТ (300 ppm) в экспериментальной установке, приведенной на рис.15.

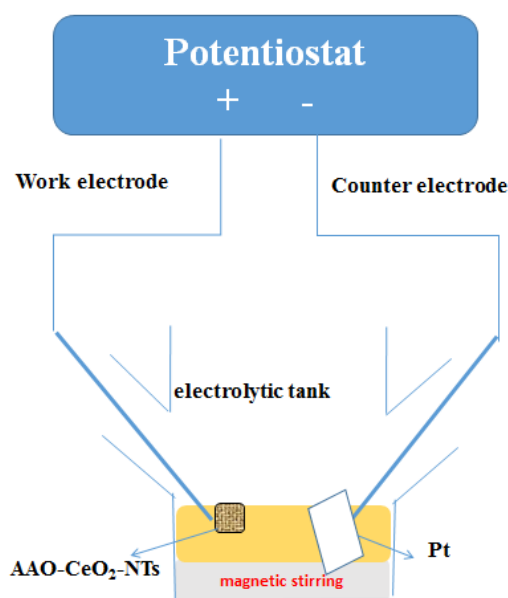


Рисунок 15 - Экспериментальная установка электрохимического окисления модельной смеси в присутствии NTs - AAO - CeO_2 [158].

Степень десульфурации составила соответственно 98.07, 96.82 и 92.65%. В процессе ОДС БТ может быть удален двумя основными путями: окисляясь до сульфона и сульфатов (SO_4^{2-}), в то время как основной путь удаления ДБТ или ДМДБТ идет только через образование сульфатов SO_4^{2-} . В аналогичной работе [159], процесс приготовления катализатора на основе AAO- CeO_2 сопровождался образованием новой фазы Al_3Ce . Возможный путь электрохимической десульфурации дизеля представлен на (рис. 16).

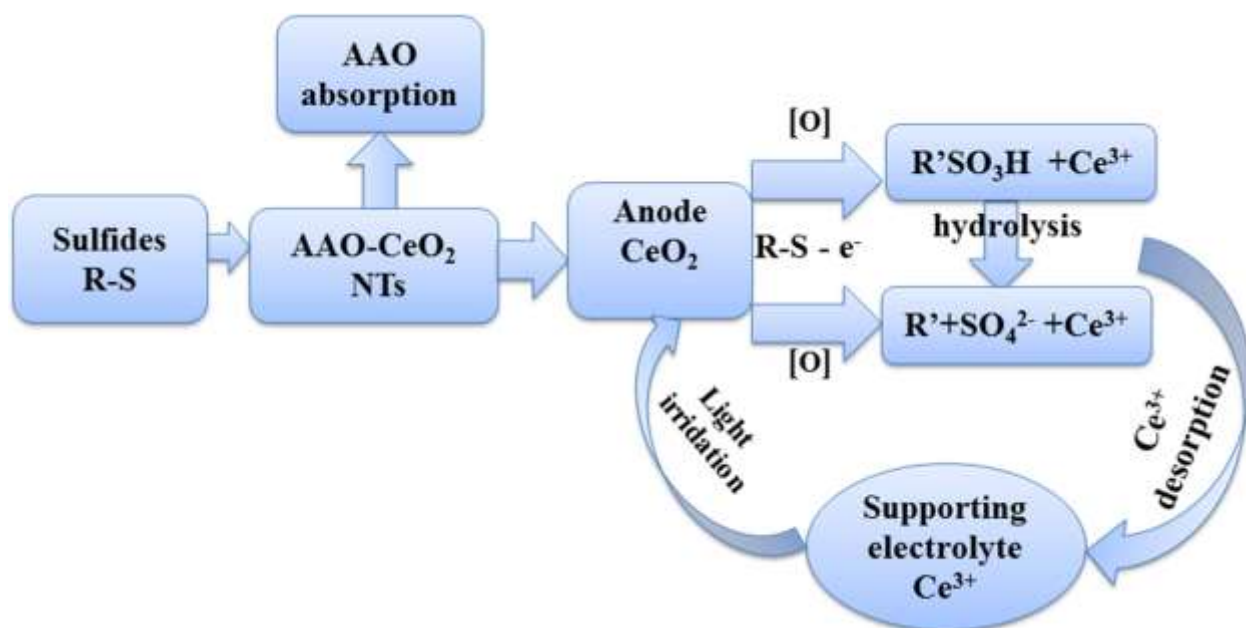


Рисунок 16 - Схема электрохимической десульфуризации дизельной фракции в присутствии AAO-CeO₂ [159].

Основными продуктами окисления дизеля являются растворимые неорганические сульфаты, в частности, Ce₂(SO₄)₃. В оптимальных условиях эффективность десульфуризации составляет 75,2% для дизельного топлива и 87,2% для БТ.

Электрохимические каталитические системы показывают хорошие результаты в окислении модельных топлив БТ, ДБТ или ДМДБТ, однако при использовании в реальном топливе наблюдается снижение их эффективности, что является серьезным недостатком.

1.3 Ионные жидкости как катализаторы обессеривания

ИЖ представляют собой жидкие соли, образованные органическими катионами и органическими или неорганическими анионами, с температурой плавления ниже 373,15 К [160]. Асимметрия органических катионов уменьшает энергию решетки, нарушая упаковку ионов и снижая температуру плавления. Некоторые свойства этих солей зависят от аниона, например, термическая стабильность или растворимость, другие, такие как вязкость или плотность, зависят от комбинации анион-катион. Существует много возможных комбинаций анион-катион, что приводит к огромному разнообразию ИЖ. Было подсчитано, что 10¹⁸ потенциальных ИЖ могут быть созданы путем варьирования пар ионов [161]. Наиболее распространены катионы на основе имидазольных и пиридиновых колец или полизамещенных атомов, таких как фосфор или азот. Существует также большая серия других катионов, например, катионы пиперидиния, сульфония, аммония и т.д (рис. 17). Эти катионы отличаются большим разнообразием, поскольку к исходным органическим

соединениям могут быть добавлены алкильные цепи разной длины с разными функциональными группами. Что касается аниона, то его природа может быть органической или неорганической. В большинстве случаев они имеют небольшой размер (галогены), но также получены и анионы большого размера (рис. 18)

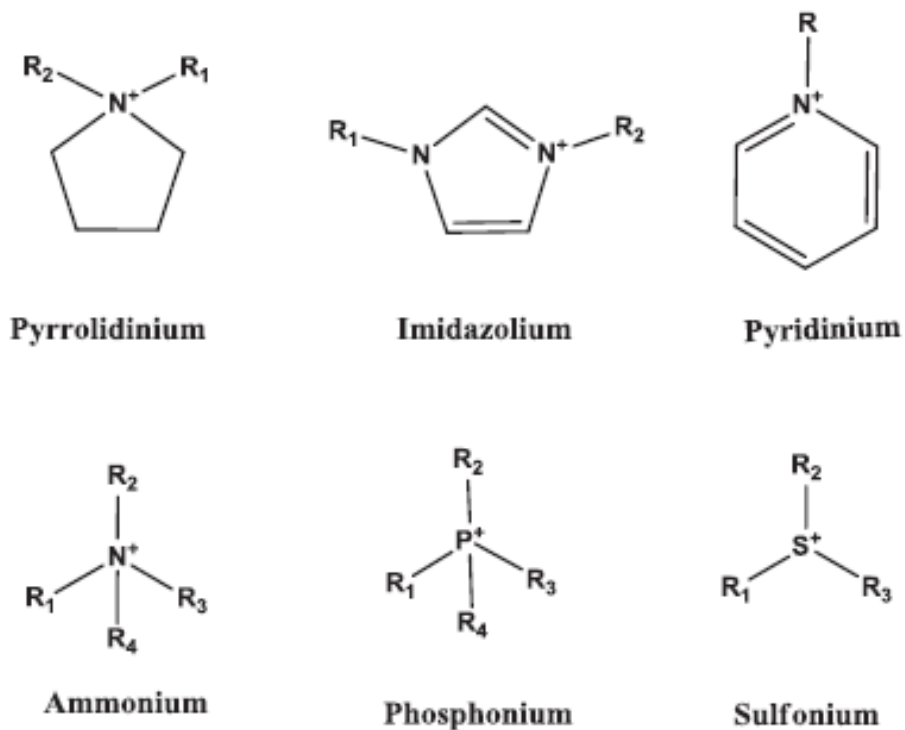


Рисунок 17 - Катионы в ИЖ.

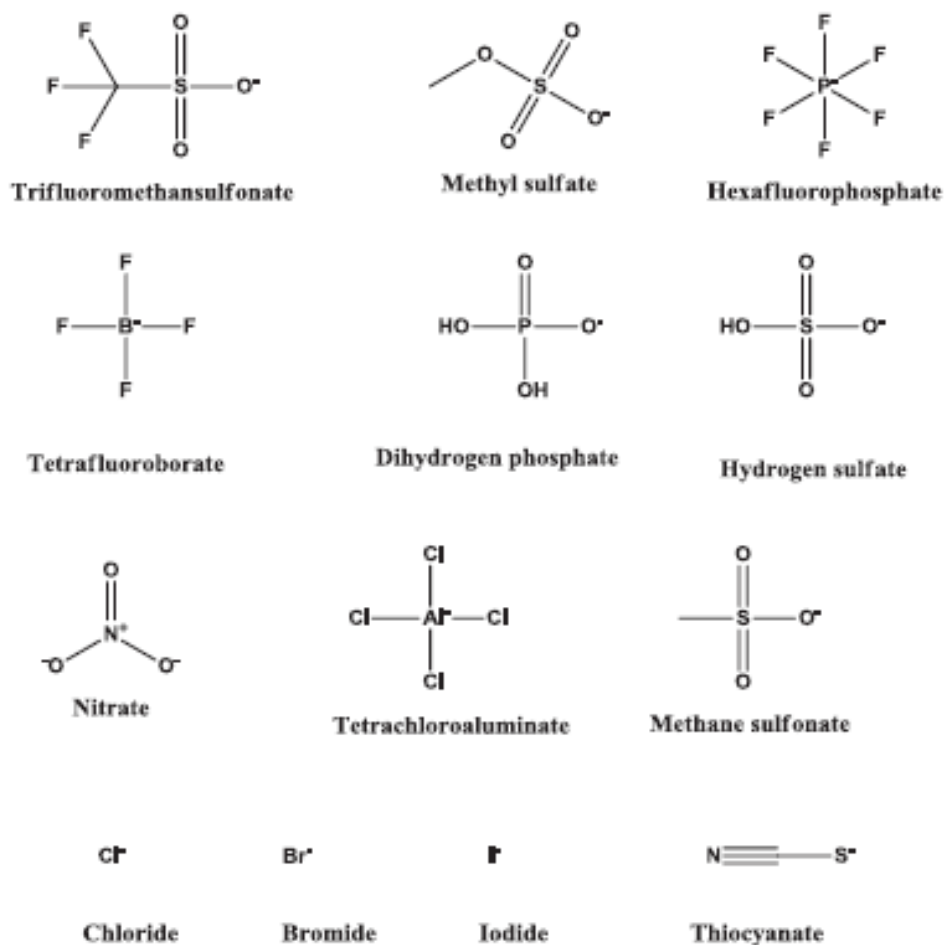


Рисунок 18 - Анионы в ИЖ.

Существует два основных пути получения ИЖ: (1) метатезис галогенидной соли или аниона; (2) кислотно-основная нейтрализация (рис. 18). Метатезисный обмен аниона (схема, путь 1) является наиболее распространенным способом синтеза ИЖ, но он часто приводит к образованию побочных продуктов - трудно отделяемых галогенидов (MX) [162]. Второй метод получения ИЖ - нейтрализация оснований кислотами Бренстеда (схема, путь 2) или прямое алкилирование алкилимидазола (схема, путь 3). Однако в случае прямой реакции кислоты Бренстеда (HX) трудно получить ИЖ с высокой чистотой, и в конечном продукте часто присутствуют следы алкилимидазола или кислоты. Применение алкилирования также ограничено реакционной способностью и доступностью алкилирующих агентов. Этот способ применяют для получения ИЖ на основе сульфатов, фосфатов или сульфонов. Помимо указанных выше, существует еще и карбонатный путь (схема, путь 4), который в настоящее время также применяют для получения ИЖ. Использование диметилкарбоната (ДМК) в качестве чистого метилирующего агента вместо алкилгалогенидов позволяет избежать получения галогенидов и других побочных

продуктов [162]. Однако этот метод ограничен доступностью кислот (HX) или аммониевых $[\text{NH}_4]^+$ солей. Получение анион-функционализированных ИЖ включает одностадийную реакцию с сульфонами, протекающую с разрушением кольца (схема 4, маршрут 5). Реакция приводит к образованию цвиттер-ионов, которые в большинстве случаев имеют высокие температуры плавления. Эти цвиттер-ионы могут затем реагировать с кислотами с образованием новых функционализированных ИЖ [163].

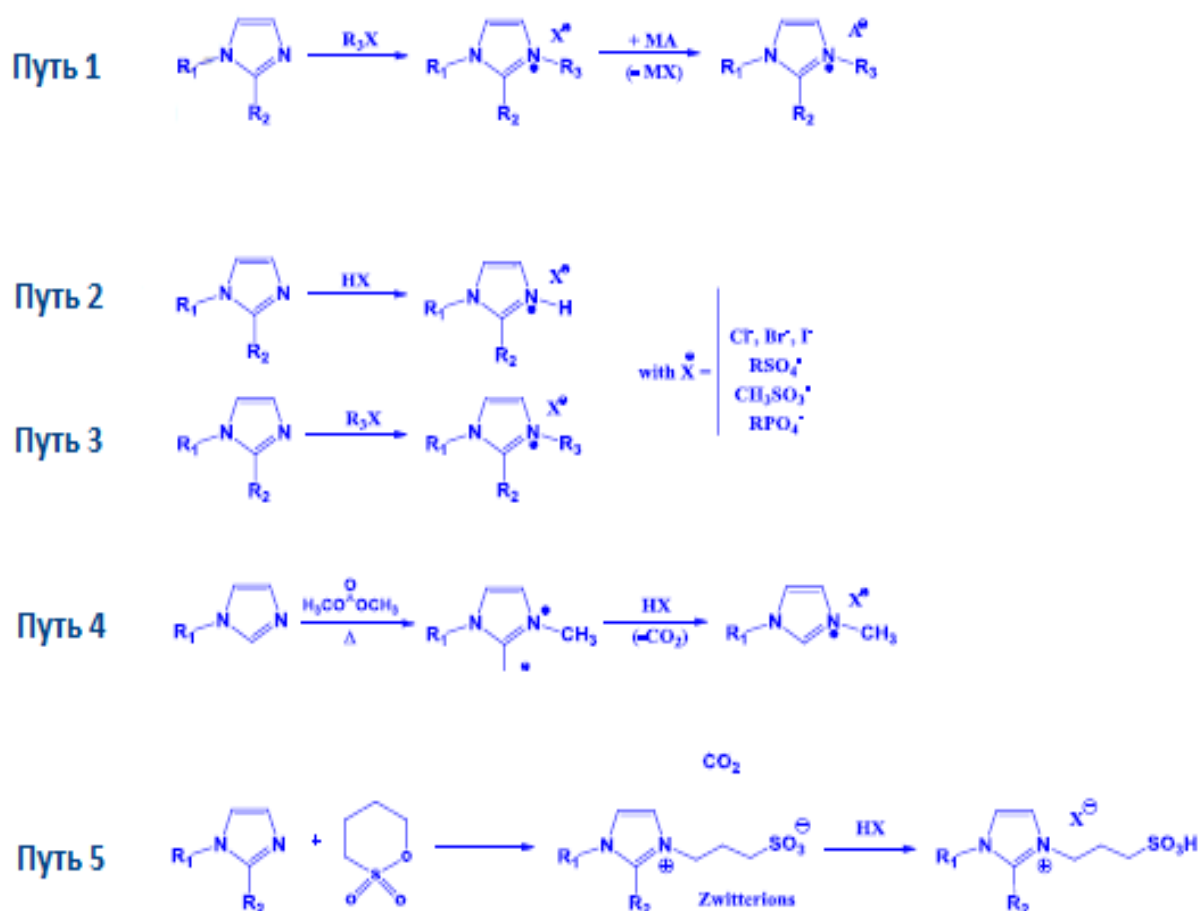


Рисунок 18 - Способы получения ИЖ.

Особенными ИЖ делают их физико-химические свойства, среди них выделяют следующие [164]

❖ В зависимости от структуры и природы функциональных групп, ИЖ могут выступать не только в качестве растворителя, но также и в качестве каталитических агентов в различных процессах, выполняя при этом двойную функцию [165].

- ❖ ИЖ, как правило, термически [166] и химически [167] устойчивы. Это снижает риски при их обработке и хранении, а также позволяет работать при высоких температурах.
- ❖ Температура разложения наименее стабильных ИЖ (1-этил-3-метилимидазолий ацетат) превышает 100° [168].
- ❖ ИЖ могут растворять широкий круг органических и неорганических газов, жидкостей и твердых веществ (как полярных, так и неполярных). В целом их сольватирующая способность выше, чем у стандартных органических растворителей.
- ❖ ИЖ имеют широкое электрохимическое окно [169].
- ❖ Многие ИЖ обладают брэнстедовской кислотностью, что зачастую важно для катализа [170].

Перечисленные свойства и характеристики, наряду с гибкой возможностью модификации в зависимости от решаемой задачи, делают ИЖ интересным объектом исследования и применения в катализе.

1.3.1 Экстракция серосодержащих соединений ионными жидкостями

ИЖ имеют много преимуществ по сравнению с обычными растворителями, но главным преимуществом является их полифункциональность. Тот факт, что ИЖ могут выполнять роль не только растворителя, но и каталитического агента, делает их перспективными для применения в ОДС нефтяного сырья.

ИЖ, используемые в обессеривании топлива, в зависимости от состава аниона можно разделить на 2 типа: неметаллические и содержащие ионы металлов (например, галогенидные комплексы или оксометаллаты). Первые работы по использованию в обессеривании относятся к ИЖ первого типа. Так, в работе [171] в качестве экстрагента были выбраны [Bmim]PF₆ и [Bmim]BF₄, роль окислителя выполняла система H₂O₂-CH₃COOH. Исследования проводили на модельном топливе, представляющим собой смесь тетрадекана с ДБТ. Применение наиболее активной системы позволило снизить содержание серы с 7370 до 1300 ppm.

Авторами работы [172] проведены подробные теоретические исследования механизма окислительно-экстракционного удаления ДБТ из топлив в присутствии [C₆mim]BF₄ и H₂O₂ в роли окислителя (рис. 19).

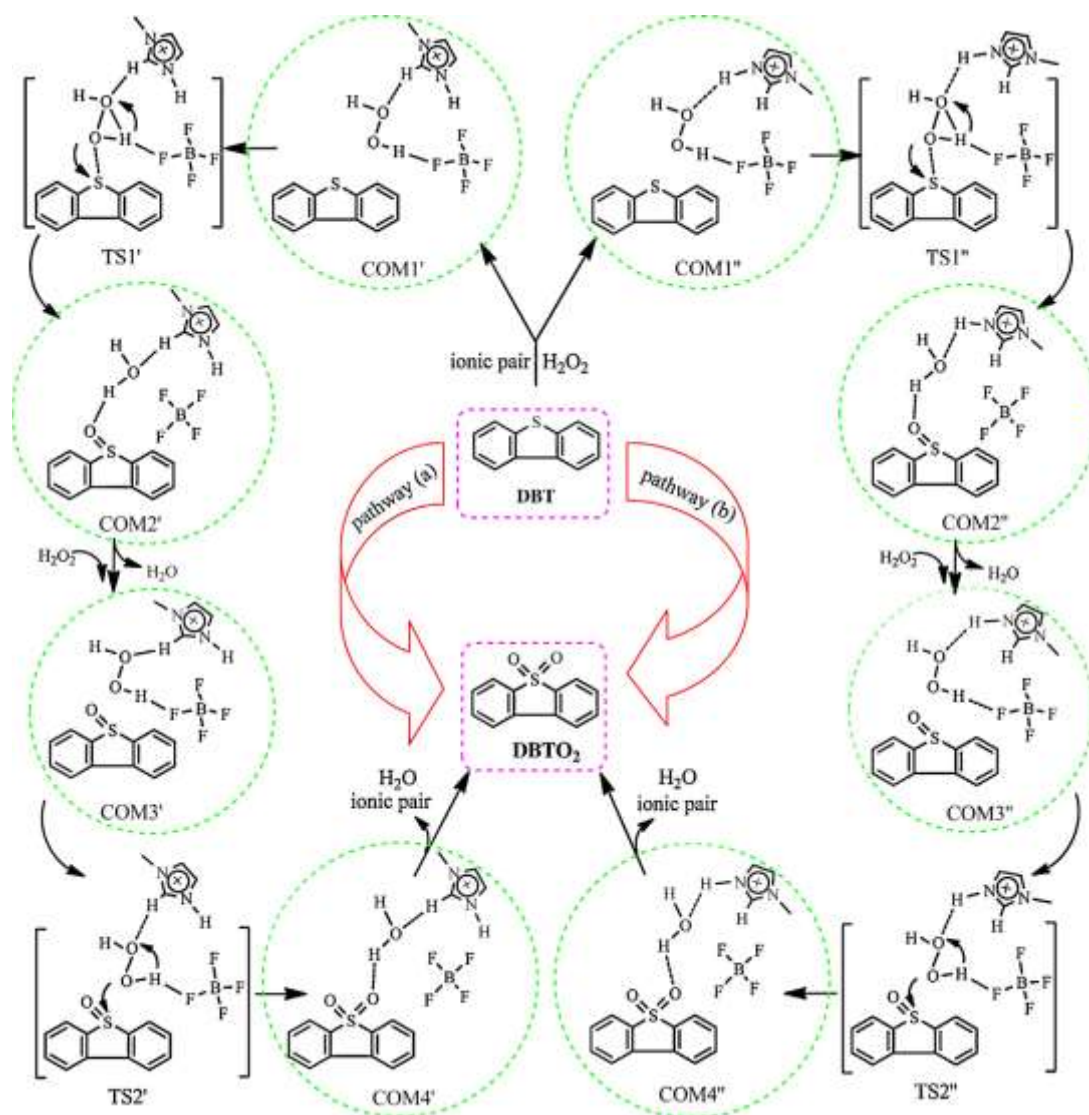


Рисунок 19 - Механизм окислительно-экстракционного удаления ДБТ [172].

Расчеты методом DFT показывают двойную роль ИЖ в качестве катализатора и экстрагента. Будучи катализатором, ИЖ значительно уменьшает барьеры двух элементарных стадий окисления ДБТ до ДБТО₂.

В работе [173] экстракцию ДБТ в н-октане исследовали с использованием 73 ИЖ, состоящих из различных типов катионов и анионов. Структуры ИЖ оказывают значительное влияние на распределение серы между двумя фазами. Основными механизмами распределения могут быть гидрофобное взаимодействие катионов и соединений серы, а также катион-π взаимодействие. Как правило, комбинация более гидрофобного катиона и аниона с равномерно распределенным зарядом приводит к эффективному переходу ароматических соединений в фазу ИЖ. Равномерно распределенный заряд аниона часто приводит к меньшей поляризуемости растворителя, что усиливает катион-π взаимодействие; с другой стороны, более гидрофобный катион

приводит к более сильному гидрофобному взаимодействию между ИЖ и серосодержащими производными. Также было показано, что для некоторых систем при четырехкратной экстракции можно добиться 99 % конверсии ДБТ в смесях с исходным содержанием серы 500 ppm. В табл. 3 приведены данные по эффективности различных ИЖ, не содержащих в своей структуре атом металла, в удалении модельных субстратов.

Таблица 3. Эффективность ИЖ в экстракционной десульфуризации.

ИЖ	Субстрат	Конверсия S, %	Ссылка
[C6nmp]HSO ₄	Бензин	94	[174]
[C6nmp]H ₂ PO ₄	Бензин	93	[174]
[CH ₂ COONPy]HSO ₄	ДБТ	99,7	[175]
[C4mim] PF ₆	ДБТ	90	[176]
[C4mim]BF ₄	ДБТ	99,1	[177]
[C4Py]BF ₄	ДБТ	90	[178]
[C4Py]BF ₄	Бензин	80	[179]
[C4mim]BF ₄	Бензин	90	[179]
[C4mim]BF ₄	Бензин	97	[179]
[TBER]Br	ДБТ	15	[180]
[TBCMP][Br]	ДБТ	24	[180]
[C4Py][N(CN) ₂]	ДБТ	64	[181]
[C4Py]SCN	ДБТ	63	[181]
[C4Py]NTF ₂	ДБТ	50	[181]
[C4Py]BF ₄	ДБТ	99,64	[182]
[THTDP]BF ₄	ДБТ	92,6	[183]
[Hnmp]HSO ₄	Бензин	57	[174]
[Hnmp]HSO ₄ + фурфуриловый спирт	Бензин	94	[174]
[Hnmp]H ₂ PO ₄	Бензин	62	[174]

[Hnmp]H ₂ PO ₄ + фурфуриловый спирт	Бензин	93	[174]
[Bmim]H ₂ PO ₄	Бензин	21	[174]
[Bmim]HSO ₄	Бензин	18	[174]
[Bmim]PF ₆	ДБТ	84	[184]
[Hnmp]H ₂ PO ₄	ДБТ	64	[185]
[Bmim]HSO ₄	ДБТ	85,5	[186]
[Bmim][SCN]	ДБТ	70	[187]

Среди ИЖ второго типа активно используются системы на основе оксометаллатов. В работе [188] проводили окисление модельной смеси ДБТ пероксидом водорода: в оптимальных условиях для катализатора [Bmim]PMo₁₁Co(H₂O)O₃₉ конверсия составила 99,8%. Предложены два возможных механизма экстракции и каталитического окисления ДБТ в присутствии ИЖ на основе оксометаллатов и H₂O₂. Первый путь (рис. 20) предполагает окисление фосфомолибдатов до пероксофосфомолибдатов в присутствии H₂O₂ [189]. Далее образовавшийся пероксокомплекс реагирует с атомом S с образованием промежуточного соединения, которое может окислиться до сульфонов.

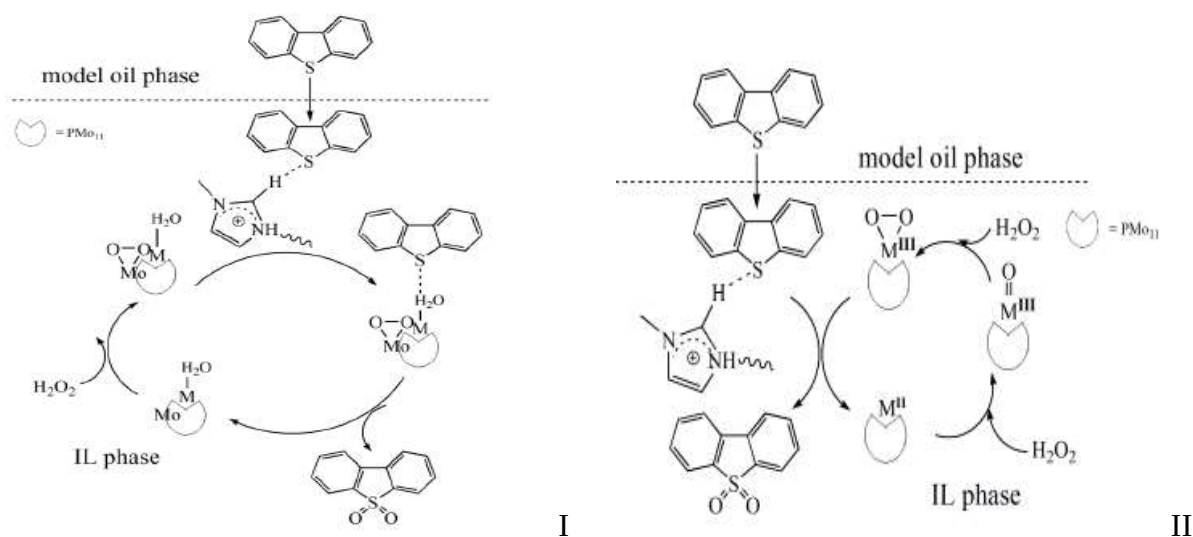


Рисунок 20 - Возможные механизмы экстракции и каталитического окисления ДБТ в присутствии ИЖ и H₂O₂ [189].

Альтернативный путь включает перенос атома кислорода от H₂O₂ на M^{II} [(M = Mn²⁺, Co²⁺ или Ni²⁺), с образованием высоковалентного оксокомплекса (M^{III}=O). Далее, при взаимодействии с другой молекулой H₂O₂, может образоваться M-пероксокомплекс (M–

O₂), способный окислять ДБТ до сульфона и восстанавливаться до [Bmim] 5PMo₁₁M (H₂O)O₃₉.

В работе [190] авторы рассматривают ИЖ на основе оксометаллатов кеггиновского типа и их эффективность в экстракционно-окислительной десульфуризации (рис. 21) . Показано что, что [mimPS] 3PW₁₂O₄₀·2H₂O является наиболее эффективной каталитической системой (100% конверсия ДБТ).

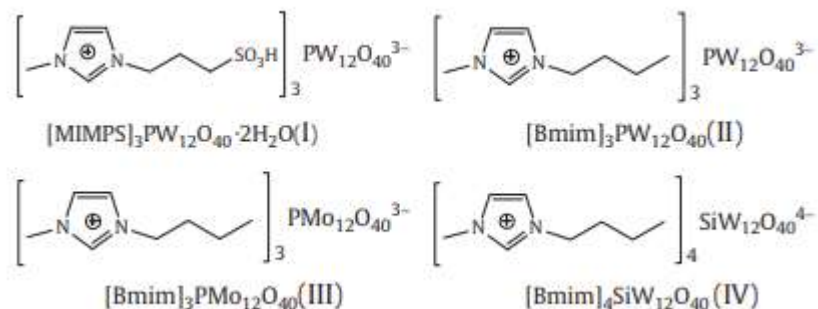


Рисунок 21 - ИЖ кеггиновского типа для экстракционно-окислительной десульфуризации [190].

Авторы работы [191] предложили способ высокоэффективного удаления серы с использованием полимерной ионной жидкости (PILsPW) (рис. 22) и перекиси водорода в отсутствие какого-либо органического растворителя. Степень удаления БТ составила 99% за 2,5 часа при 50 °С. Важным является тот факт, что система окисления может быть использована повторно после центрифугирования.



Рисунок 22 - Получение и структура катализатора PILsPW [192].

Мезопористый поли[1-винил,3-алкилимидазолий] Mo₈O₂₆ (рис. 22), предложенный в работе [193] показал хорошие результаты в экстракционно-окислительном обессеривании топлива. Система PIL/ПОМ способствует полному преобразованию соединений серы в сульфоны (конверсия составляет 99%) и позволяет проводить сверхглубокую десульфуризацию топлива в мягких условиях (50°C).

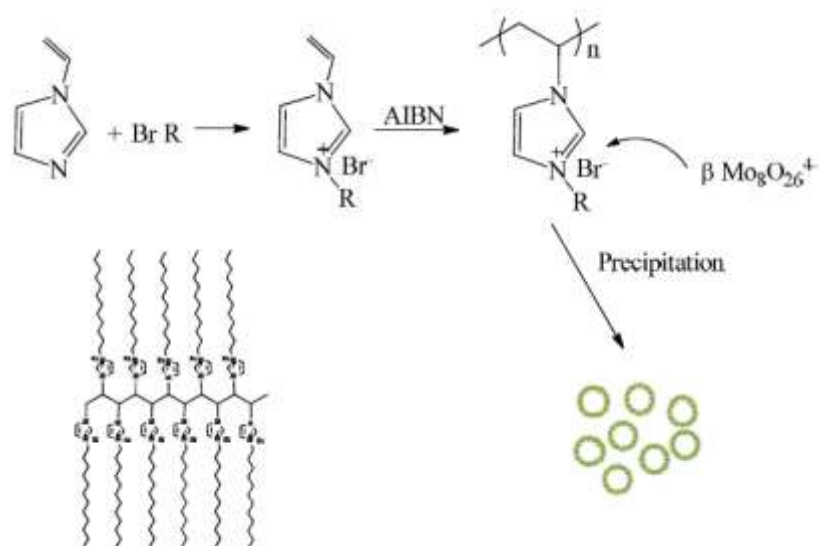


Рисунок 22 - Получение мезопористого катализатора PIL / POM [193].

В табл. 4 приведены металлсодержащие ИЖ и их эффективность в окислении различных модельных субстратов.

Таблица 4. Эффективность металлсодержащих ИЖ в экстракционной десульфуризации.

ИЖ	Субстрат	Конверсия S, %	Ссылка
[C8mim]Cl/FeCl ₃ (1:1.5)	ДБТ	81.5	[194]
[C8mim]Cl/FeCl ₃ (1:2)	ДБТ	84.4	[194]
[C6mim]Cl/FeCl ₃ (1:2)	ДБТ	85.8	[194]
[C6mim]Cl/FeCl ₃ (1:1.5)	ДБТ	82.6	[194]
C ₅ H ₉ NO·SnCl ₂	ДБТ	87.3	[195]
[bmim]Cl/3ZnCl ₂	ДБТ	63.5	[196]
[bmim]Cl/2ZnCl ₂	ДБТ	88	[197]
[omPy]FeCl ₄	ДБТ	45 %	[198]
[hnmp]Cl/ZnCl ₂	ДБТ	97	[199]
[bmim][Cu ₂ Cl ₃]	Бензин	37.40	[200]
[(CH ₃)N(n-C ₈ H ₁₇) ₃] ₂ [Mo ₂ O ₁₁]	ДБТ	97.8	[201]
[(CH ₃)N(n-C ₈ H ₁₇) ₃] ₂ [W ₂ O ₁₁]	ДБТ	85.9	[201]
[Bmim]5PW ₁₁ Zn(H ₂ O)O ₃₉	ДБТ	100	[202]
[C6nmp]Cl/ZnCl ₂	Дизель	97	[199]

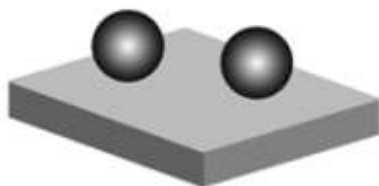
[C4mim]Cl/2ZnCl ₂	Дизель	87.7	[197]
[C8 3MPy]FeCl ₄	ДБТ	73.4	[198]
[C8 3MPy]FeCl ₄	ДБТ	70.6	[198]
[C4 3MPy]FeCl ₄	ДБТ	68.2	[198]
[(C ₆ H ₁₃) ₃ PC ₁₄ H ₂₉] ₂ W ₆ O ₁₉	ДБТ	99	[203]
[(C ₆ H ₁₃) ₃ PC ₁₄ H ₂₉] ₂ W ₆ O ₁₉	ДБТ	97.8	[204]

1.3.2 Методы синтеза иммобилизованных ионных жидкостей

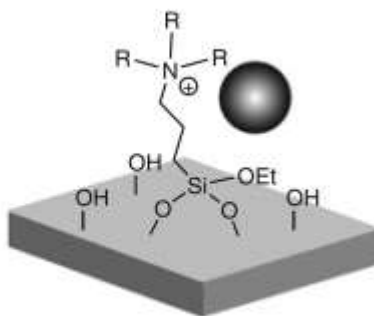
Различные недостатки гомогенных каталитических систем в процессе окисления, включающие низкую удельную площадь и высокую растворимость, особенно в полярных жидкостях, создают вторичные проблемы регенерации и необходимости дополнительно очищать полученное сырье от загрязнений остатками катализатора. Данные ограничения побудили исследователей изучать и разрабатывать новые методы обессеривания с использованием гетерогенных систем на основе ИЖ [205]. Как правило, две стратегии, а именно, образование нерастворимых твердых ионных материалов с соответствующими противоионами и «иммобилизация» каталитически активных систем на соответствующих носителях посредством адсорбции, ковалентного или электростатического связывания, ионного обмена, инкапсуляции и замещения, применяют при синтезе гетерогенных катализаторов (рис. 23).

Immobilization

● $\equiv$ POM



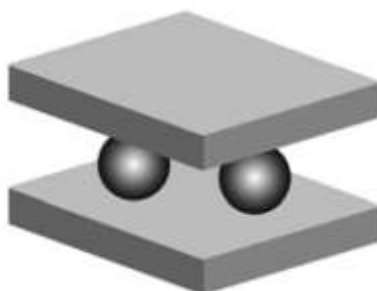
Adsorption



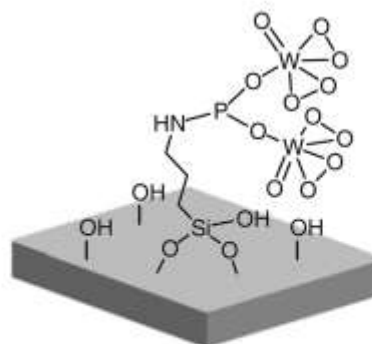
Ion-exchange



Encapsulation



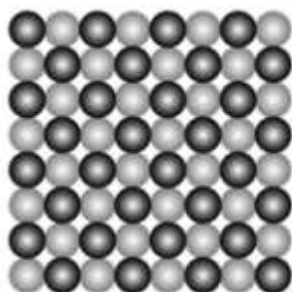
Intercalation



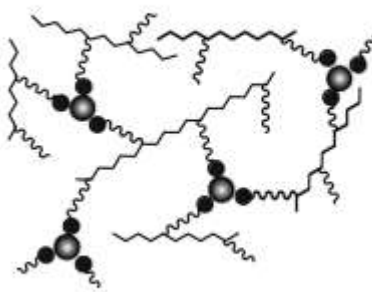
Covalent linkage

Solidification

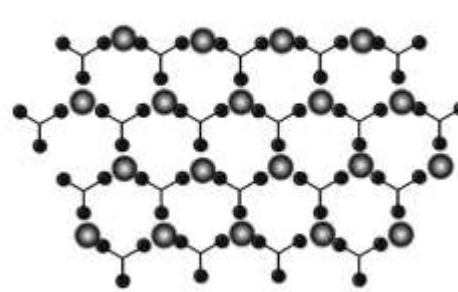
● $\equiv$ Cs⁺, Ag⁺, etc.



Bulk



Amorphous



Crystalline

Рисунок 23 - Способы получения гетерогенных систем на основе ИЖ [206].

Иммобилизация может быть классифицирована как нанесение на металлические или оксидные поверхности различными способами или включение в полимерные матрицы.

Растворимость активного слоя гетерогенного катализатора в сырье значительно снижает активность и, следовательно, возможность повторного использования восстановленного катализатора. Это является серьезной проблемой для гетерогенных систем на основе ПОМ вследствие их высокой растворимости в воде и других растворителях. Растворимость ПОМ в сырье можно уменьшить, используя нерастворимые твердые ионные материалы. Получение микро/мезопористых материалов путем

поперечного сшивания сополимера с ПОМ является еще одним методом, позволяющим решить данную проблему (рис. 24) [207].

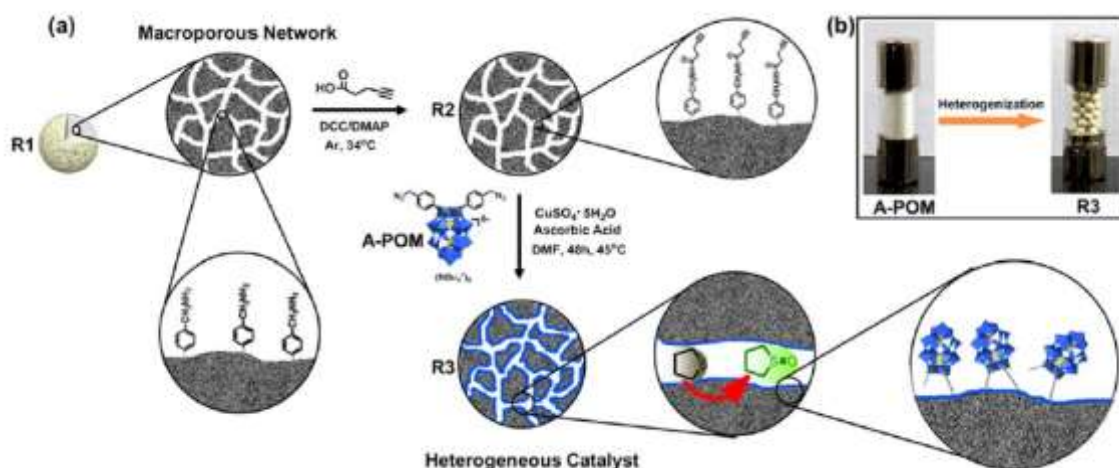


Рисунок 24 - Получение гетерогенных систем на основе ИЖ путем поперечного сшивания [207].

Интеркаляция ПОМ в анионообменных материалах является еще одним методом синтеза, при помощи которого можно получить гетерогенные системы на основе ПОМ-содержащих ИЖ (рис. 25) [208].

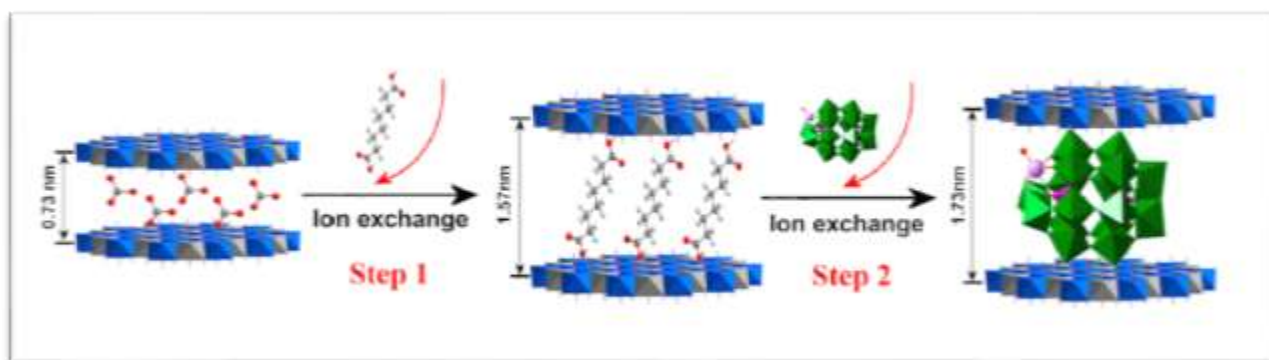


Рисунок 25 - Получение гетерогенных систем путем интеркаляции ПОМ [208].

Материалы такого типа обладают анионообменной способностью, и различные типы анионов, включая ПОМ, могут быть интеркалированы таким путем. Модификация поверхности носителя является еще одним методом, который улучшает межмолекулярные связи между твердой фазой (подложкой) и ПОМ-содержащими ИЖ. Существуют разные способы модификации поверхности носителя, например, органические группы могут быть легко связаны силанольными группами с поверхностью (рис. 26) [209].

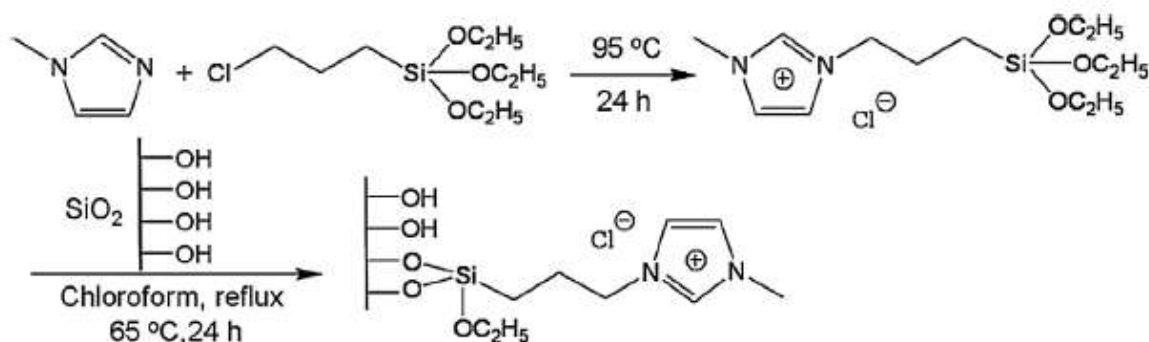


Рисунок 26 - Модификация поверхности силанольными группами [209].

В этом методе поверхностные характеристики, такие как полярность, можно легко контролировать путем изменения связанных органических групп. Выбор подходящего носителя оказывает существенное влияние на производительность процесса окисления, поскольку природа подложки будет определять многие другие факторы, такие как эффективная площадь поверхности, механическая стабильность, возможность переработки катализатора и стоимость процесса. Существуют различные виды материалов, которые можно использовать в качестве твердых носителей, такие как TiO₂ [210], ZrO₂ [149], Al₂O₃ [211], кремнеземные материалы [212], углеродистые материалы (углеродные нанотрубки (УНТ), активированный уголь и графитовый углерод) [114,213].

В гетерогенных катализаторах на основе ПОМ-содержащих ИЖ активные центры гетерогенизируются на молекулярном уровне, таким образом сохраняя уникальные каталитические свойства гомогенных ПОМ. Следовательно, гетерогенизированные катализаторы сочетают в себе классические преимущества гетерогенного (способность к переработке и простота извлечения из реакционной смеси) и гомогенного катализа (высокая селективность и реакционная способность) [214].

1.3.3 Каталитические свойства иммобилизованных ИЖ на основе оксометаллатов

Каталитические системы на основе оксометаллатов показывают высокую эффективность в окислительно-экстракционной и адсорбционной десульфуризации, однако существуют ограничения, связанные с высокой растворимостью и выщелачиванием гетерополиоксидов. Как было показано выше, одним из способов решения данной проблемы является иммобилизация ПОМ на поверхности модифицированного пористого носителя. В работе [215] получены катализаторы путем иммобилизации ГПК на модифицированном гексагональном нитриде бора (рис. 27). Показано, что данный способ не только создает

отличную дисперсию ФМК, но также делает активные центры катализатора более доступными.

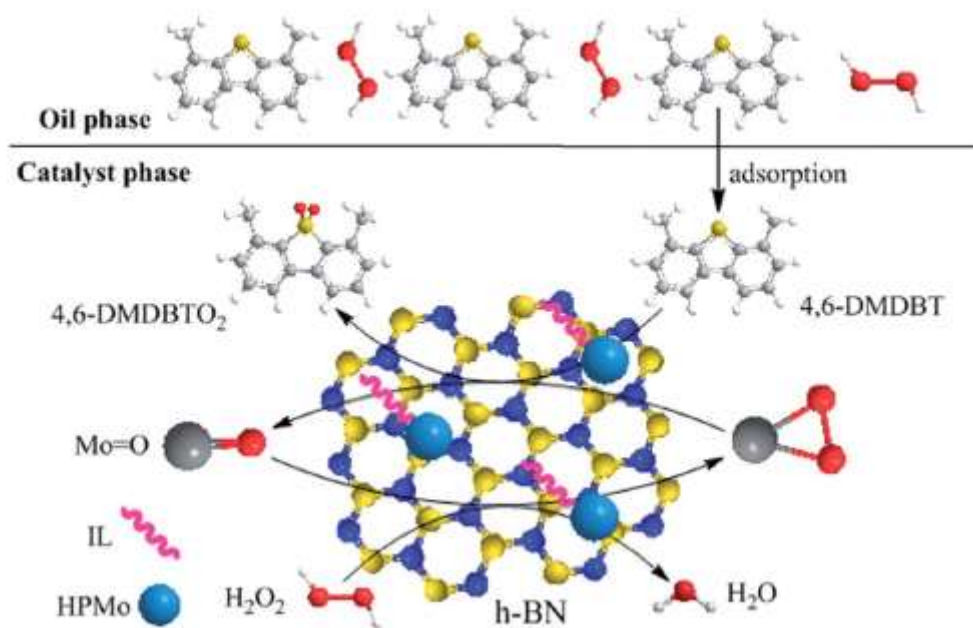


Рисунок 27 - Иммобилизация ФМК на модифицированном нитриде бора [215].

Система $\text{HPMo}/\text{BN-IL}$ продемонстрировала высокую каталитическую активность в окислении ДБТ, 4,6- ДМДБТ и 3-МБТ перекисью водорода (95%), что можно объяснить удельной площадью поверхности носителя h-BN и уникальной пористой структурой. При этом активность катализатора, полученного на модифицированном носителе выше, чем активность на чистом носителе. Система, полученная простой адсорбцией ГПК на носителе, нестабильна, и каталитическая активность на уже на 5 цикле снижается на 50%, что доказывает важную роль модифицирования поверхности носителя, которая позволяет лучше стабилизировать ГПК на поверхности и препятствует ее выщелачиванию.

В другой работе [209] авторы сообщали об окислительной десульфурации модельного топлива и дизельной фракции с использованием ФМК на модифицированном SiO_2 и 30% H_2O_2 в качестве окислителя. Носитель был модифицирован хлоридом 1-пропил-3-триэтоксисилил-3-метилимидазолия методом прививки. Система $\text{PMo}/\text{IL} \text{ SiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ полностью окисляет ДБТ (0,2 мас. %) модельной смеси за время реакции 30 минут при 50°C , атмосферном давлении и молярном соотношении O/S 3:1.

Окисление ДБТ в присутствии перекиси водорода протекает по стандартному механизму образования пероксокомплексов, которые, взаимодействуя с субстратом, окисляют его до сульфона (рис. 28).

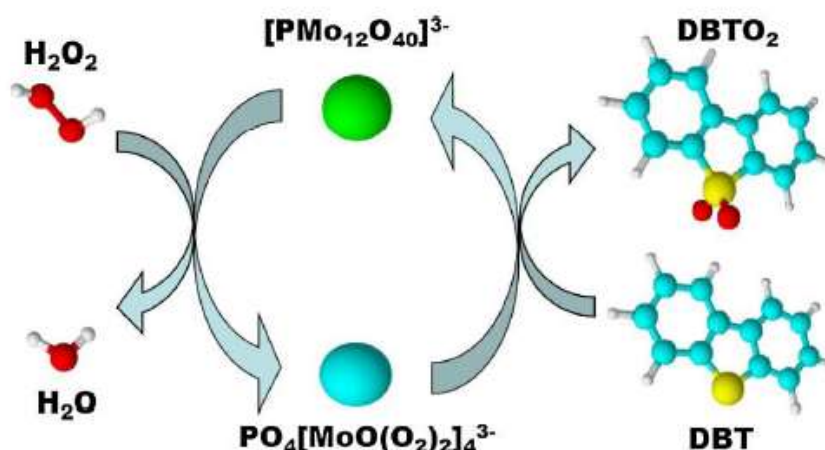


Рисунок 28 - Окисление ДБТ в присутствии иммобилизованной ГПК [209].

Активность в окислении серосодержащих соединений менялась в следующем ряду ДБТ > 4,6-ДМДБТ > БТ. После 7 последовательных циклов окисления не наблюдалось снижения активности катализатора, что говорит о стабильности системы.

ФМК была успешно иммобилизована на модифицированном имидазолием мезопористом кремнеземе SBA-15 (рис. 29) в работе [212]. Полученный катализатор оказался высокоэффективным в окислительной десульфурации в мягких условиях. При оптимальных условиях реакции степень удаления ДБТ достигало 90,6% при соотношении O:S 2:1.

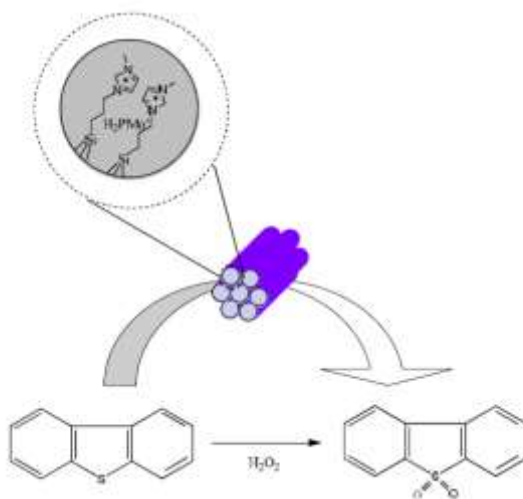


Рисунок 29 - Иммобилизация ФМК на модифицированном мезопористом кремнеземе SBA-15 [212].

После пяти последовательных циклов активность каталитической системы уменьшалась на 12%. Аналогичный катализатор получен этими же авторами с использованием ФВК [216]. Каталитическая активность в окислении ДБТ по сравнению с катализаторами на основе ФМК была выше и составила 100% при оптимальных условиях. Однако проблемы со

стабильностью катализаторов наблюдались и в этом случае, и после 5 последовательных циклов наблюдалось снижение конверсии на 12-15%. В работе [217] был успешно синтезирован катализатор HPW-PDMAEMA-SiO₂ на основе ФВК и модифицированного поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (PDMAEAM) кремнеземного носителя. Как показали результаты физико-химических исследований, активные частицы ФВК сохранили кеггиновскую структуру после иммобилизации в полимерные “щетку”. (рис. 30)

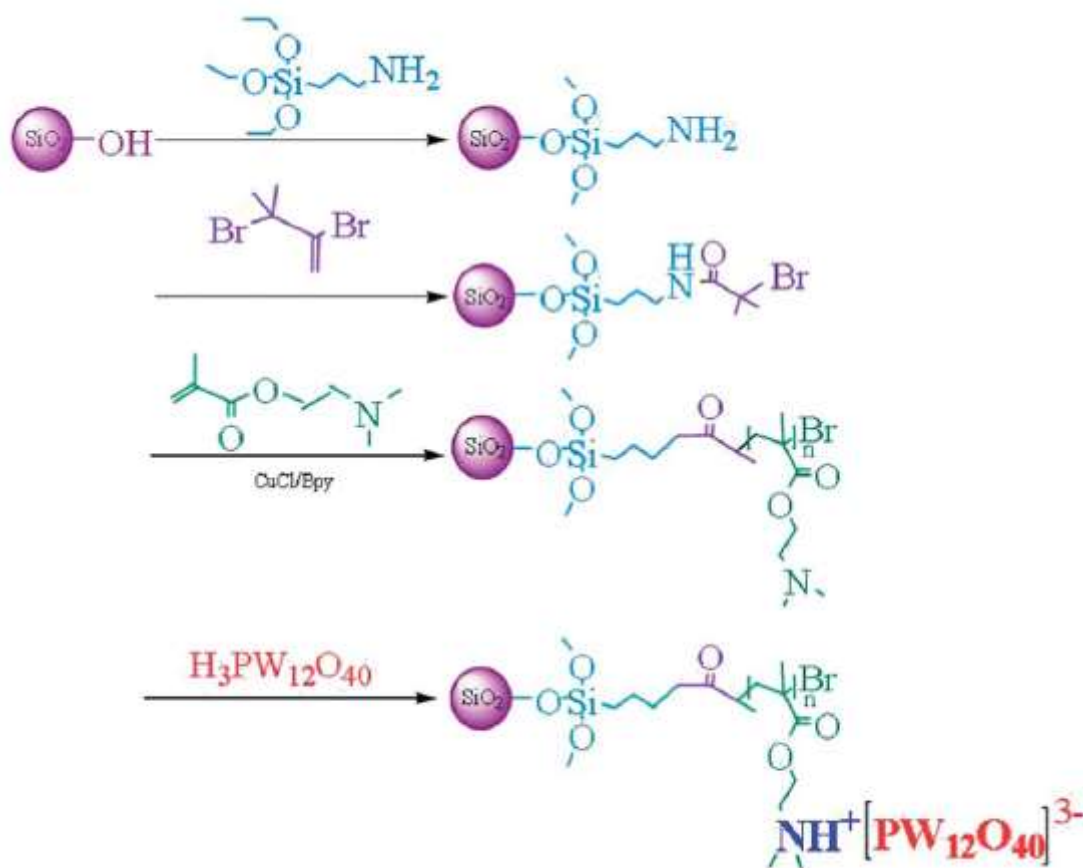


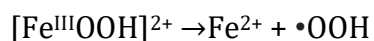
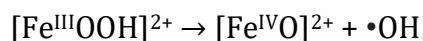
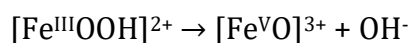
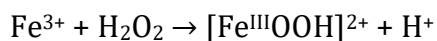
Рисунок 30 - Иммобилизация ГПК в полимерную “щетку” [217].

Катализатор HPW-PDMAEMA-SiO₂ был протестирован в ОДС модельной смеси ДБТ. При оптимальных условиях конверсия достигала 100%, и после шести циклов не наблюдалось значительного снижения его каталитических характеристик (3%), тогда как для аналогичного катализатора, полученного без модифицирования внутри полимерной “щетку”, конверсия после 6 циклов снижалась на 25 %, что говорит о важности иммобилизации на поверхности модифицированного носителя.

Таким образом, рассмотренные в работе убедительно демонстрируют, что модификация поверхности носителя ИЖ существенно улучшает каталитическую активность и стабильность иммобилизованных ГПК.

1.3.4 Имобилизованные ИЖ фентоновского типа

Наряду с гетерополикислотами, в качестве металлсодержащего противоиона большой интерес вызывают системы фентоновского типа, представляющие собой производные Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} в сочетании с H_2O_2 . Главным отличием фентоновских систем от ГПК является механизм протекания реакции окислительного обессеривания. Как известно, механизм действия оксометаллатных систем основан на образовании пероксомолибдатов и пероксофольвратов, которые взаимодействуют с субстратом, окисляя его до соответствующего сульфона. Для фентоноподобного реагента ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$) на первом этапе образуется промежуточный гидропероксокомплекс ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$) (1) по схеме [218]:



Далее промежуточный комплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$ может участвовать в окислении субстрата или разлагаться тремя различными путями и генерировать различные окислители [219-220], такие как гидроксильный радикал или гидропероксильный радикал, которые предположительно также могут взаимодействовать с субстратом, ведя реакцию по радикальному механизму. Образование сильных радикалов-окислителей делает фентоновские системы перспективным направлением в поисках катализаторов для окисления наиболее трудноокисляемых ароматических серосодержащих производных. Так, в работе [221], предложена новая гетерогенная система для окислительной десульфурации, представляющая собой $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4\text{-SBA-15}$ и H_2O_2 . Катализатор был получен прививкой ИЖ на основе хлорида железа к мезопористому кремнезему SBA-15 (рис. 31).

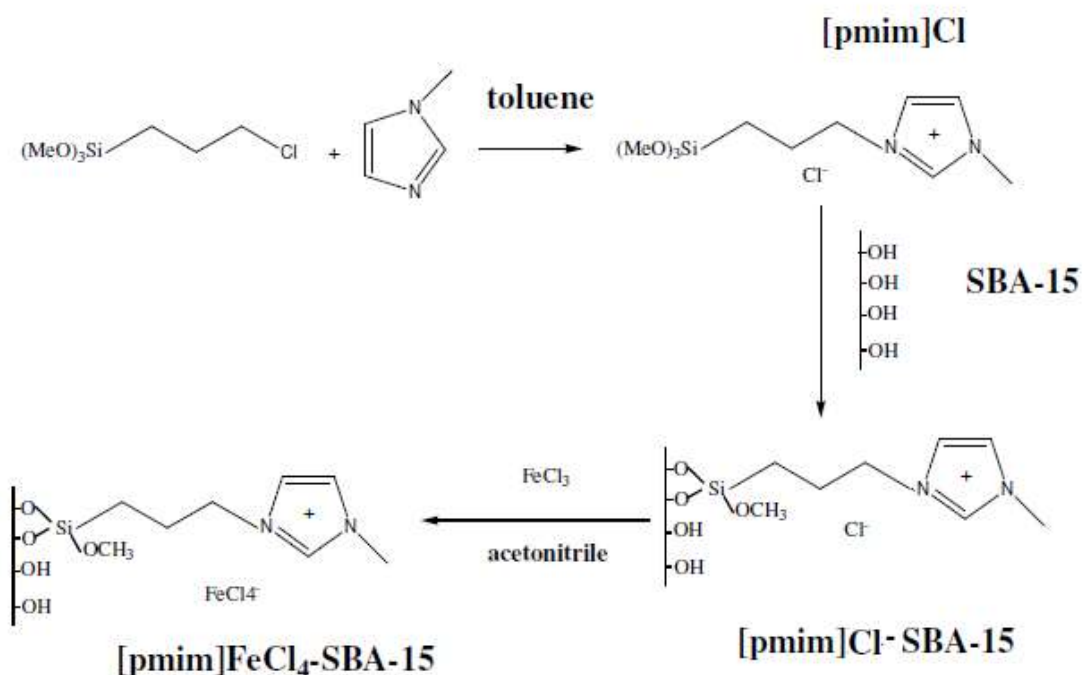


Рисунок 31 - Получение и структура катализатора $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4\text{-SBA-15}$ [221].

Количество H_2O_2 и температура влияют на окисление модельных смесей ДБТ, БТ и ДДТ (додекантиол). Степень удаления ДБТ в оптимальных условиях может достигать 94,3%, при этом активность субстратов менялась в следующем порядке ДБТ > ДДТ > БТ. Стоит отметить, что активность катализатора снизилась на 40% после 6 последовательных циклов окисления, что говорит о недостаточной стабильности данной системы наряду с высокой каталитической активностью.

В другой работе [222] по аналогичной схеме была получена фентоновская ИЖ, привитая на мезопористый носитель МСМ-41, активная в ОДС модельного топлива. Среди различных испробованных авторами работы вариантов система, содержащая $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4\text{-МСМ-41-H}_2\text{O}_2$ показала наибольшую каталитическую активность (92% для ДБТ) в сочетании с экстракцией $[\text{Omim}]\text{BF}_4$. Активность субстратов в реакции каталитического окисления менялась в следующем порядке ДБТ > ДДТ > БТ > 4,6 ДМДБТ.

ИЖ $[\text{Bmim}]\text{FeCl}_4$ на носителе TiO_2 была синтезирована и исследована в работе [223] (рис. 32).

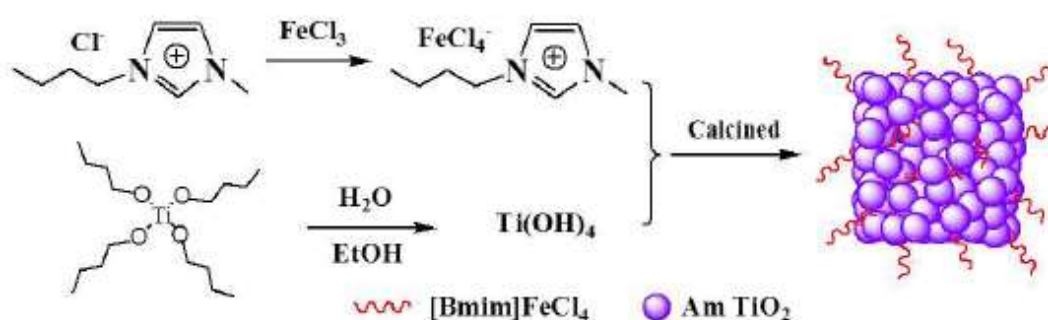
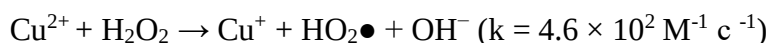
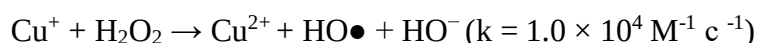


Рисунок 32 - Получение и структура катализатора [Bmim] FeCl₄ -TiO₂ [223].

Катализатор обладал высокой эффективностью при удалении ДБТ из модельной смеси в сочетании с экстракцией. Были определены оптимальные условия обработки катализатора и проведения реакции: температура прокаливании катализатора 250 °С, загрузка катализатора 5 мг, температура 60 °С, O:S 4:1, экстрагент [Omim]BF₄- 1 мл, время реакции 1 ч. Система обладала высокой стабильностью: эффективность обессеривания оставалась максимальной (100%) после 25 циклов. Существенной проблемой гетерогенных катализаторов на основе ИЖ фентоновского типа является сложность удаления трудноокисляемых ароматических соединений.

Cu-содержащие системы показывают сходные окислительно-восстановительные свойства в пероксидном окислении по сравнению с Fe-содержащими системами, как показано в работе [224]. Как одновалентная, так и двухвалентная медь легко реагирует с H₂O₂ с образованием гидроксильных и супероксидных и радикалов:



В работе [225] предлагается кинетическая модель гетерогенного окисления смешанных трудноудаляемых органических соединений, образующихся в процессе переработки древесины, в присутствии Cu-содержащей фентоновской системы. В модели, предложенной авторами (рис. 33), показано, что ключевой является стадия взаимодействия меди с H₂O₂, поэтому начальная скорость реакции может быть крайне низкой.

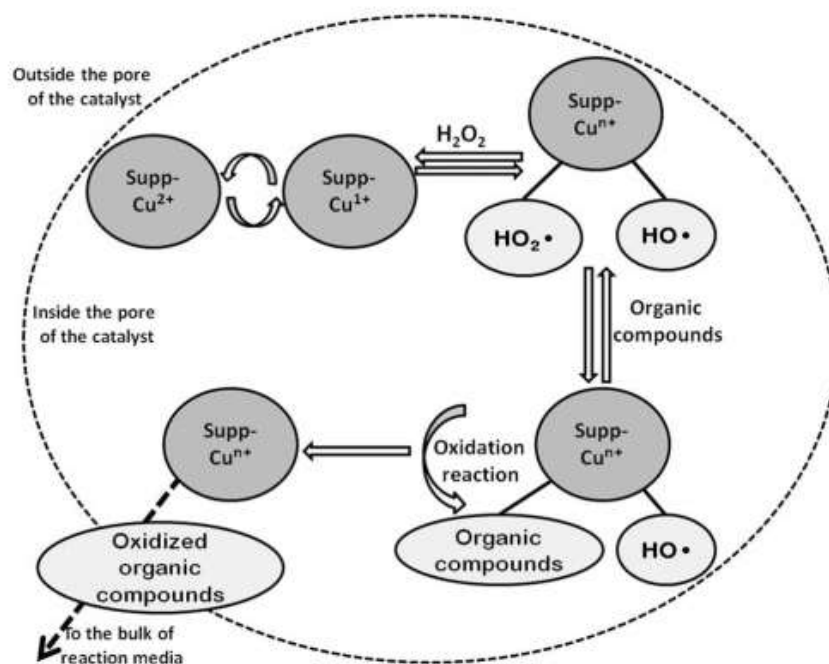


Рисунок 33 - Механизм пероксидного окисления в присутствии Cu-содержащей гетерогенной каталитической системы [225]

Как видно из рисунка, механизм подразумевает образование супероксидных и гидроксильных радикалов с последующим окислением органических соединений. В работе также установлено, что конверсия субстрата линейно зависит от температуры и максимальна при 80 °С.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что окислительная десульфуризация является перспективным методом удаления серосодержащих соединений из нефтяного сырья. В последние годы многие научные группы активно ведут поиск новых каталитических композиций для проведения данного процесса. Очевидно, что ОДС в реальном топливе должна дополняться экстракцией или адсорбцией продуктов окисления, в противном случае общее содержание серы останется неизменным. В этой связи особый интерес представляют иммобилизованные на минеральные носители каталитически активные ИЖ, которые сочетают обе функции, и, кроме того, обладают преимуществами гетерогенных катализаторов, такими как простота отделения от реакционного раствора и способность к рециклизации. Среди таких систем наибольшее распространение получили металлсодержащие ИЖ, закрепленные на оксидные подложки различными способами. Метод ковалентного закрепления (SILC), несмотря на некоторые синтетические сложности по сравнению с методом адсорбции (SILP), позволяет получать более стабильные системы,

поэтому его применение вполне оправдано, по крайней мере, в лабораторной практике. Среди предложенных композиций наибольшую активность проявляют системы на основе полиоксометаллатов, образующие в ходе пероксидного окисления пероксокомплексы, а также галогенидных комплексов переходных металлов, обладающих свойствами фентоновских катализаторов. Однако в литературе отсутствуют данные сравнительного анализа этих двух типов катализаторов, кроме того, практически нет данных о влиянии природы минерального носителя на их физико-химические и каталитические свойства. Поэтому целью настоящей работы было восполнить этот пробел и провести систематическое исследование влияния природы металлсодержащего аниона, носителя и условий синтеза иммобилизованных ИЖ на их строение и каталитические свойства в пероксидном окислении серосодержащих соединений.

Глава 2. Методическая часть

2.1 Реактивы и углеводородное сырье

Для синтеза ИЖ, использовались следующие реактивы:

Этилимидазол (ЭИ) (99%, ALDRICH), и 3-хлорпропилтриметоксисилоксан (ХПТМС) (98%, ACROS) использовали без дополнительной очистки.

Фосфорномолибденовая и фосфорновольфрамовая гетерополиокислоты (ALDRICH) использовали без дополнительной очистки

Безводный хлорид меди (I) (CuCl) (MERCK) очищали по следующей методике: порошок промывали 0,5N раствором соляной кислоты до обесцвечивания, затем этанолом и сушили на вакуумной установке. Сухой CuCl хранили в герметично закрытой посуде под вакуумом.

Безводный хлорид железа (III) (FeCl₃) (98% ACROS) использовали без дополнительной очистки.

Носители для ИЖ:

Силикагель марки Perlkat-97-0 Silica Gel фирмы BASF – удельная поверхность $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективный диаметр пор $d_p = 10 \text{ нм}$).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – удельная поверхность $S_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективный диаметр пор $d_p = 1 \text{ нм}$.

Силохром C-120 – удельная поверхность $S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективный диаметр пор $d_p = 35\text{-}40 \text{ нм}$

Органическое сырье:

Тиофен (99% ALDRICH) использовали без дополнительной очистки.

Тиоанизол (99% ALDRICH) использовали без дополнительной очистки.

Дибензотиофен (98% ALDRICH) использовали без дополнительной очистки.

Изооктан (99% ALDRICH) использовали без дополнительной очистки.

Прямогонная дизельная фракция с исходным содержанием серы 1080 ppm.

Прямогонная дизельная фракция с исходным содержанием серы 8800 ppm.

Окислитель и дополнительные реактивы:

Пероксид водорода 50% водный раствор (ПраймКемикалсГрупп) использовали без дополнительной очистки.

Изопропанол (х.ч., РЕАХИМ) использовали без дополнительной очистки.

Бензохинон очищали методом возгонки.

ДМФА - использовали без дополнительной очистки.

2.2 Синтез катализаторов.

2.2.1 Подготовка и модификация поверхности носителей

Для дегидроксилирования поверхности носителя Perlkat-97-0 Silica Gel (10 г) сушили азеотропной отгонкой. Для этого толуол и силикагель кипятили в колбе с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка до образования прозрачного раствора и прекращения выделения воды. После чего к содержимому колбы добавили 3-хлорпропилтриметоксисилан из расчета 1:4 по отношению к носителю, и кипятили при перемешивании в течение 24 часов (рис. 34). Затем твердую фазу декантировали, промывали толуолом и сушили на воздухе. Подготовка модифицированной поверхности носителя Силохром С-120 проводили по аналогичной методике. После этого твердую фазу отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и высушивали.

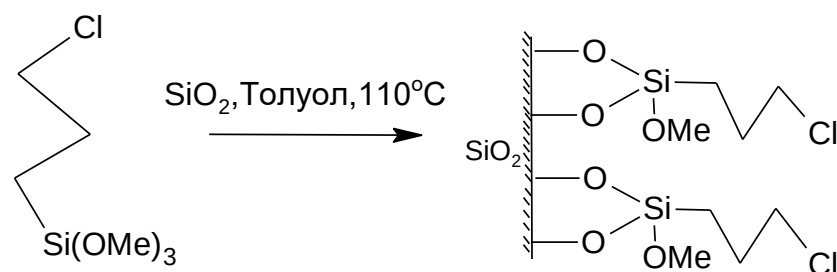


Рисунок 34 - Схема нанесения ХПТМС на поверхность носителей.

Иммобилизация хлорида N-пропил-N'-этилимидазолия

На следующей стадии проводили прививку имидазольных катионов (рис.35). Для этого в стеклянную ампулу вносили навеску (5,5 г) модифицированного ХПТМС носителя и добавляли N-этилимидазол до полной пропитки твердой массы, которая при этом приобретала сероватый оттенок. Ампулу подключали к вакуумной установке, охлаждали до температуры жидкого азота и откачивали до 10^{-2} Торр. После этого ампулу запаивали и помещали в термостат, где выдерживали ее при 150-160 °С в течение 10-11 часов. После этого ампулу вскрывали и промывали содержимое тремя небольшими порциями этанола при перемешивании для удаления непрореагировавшего этилимидазола. Затем полученный силохром с иммобилизованным хлоридом этилимидазолия высушивали с использованием вакуумной установки.

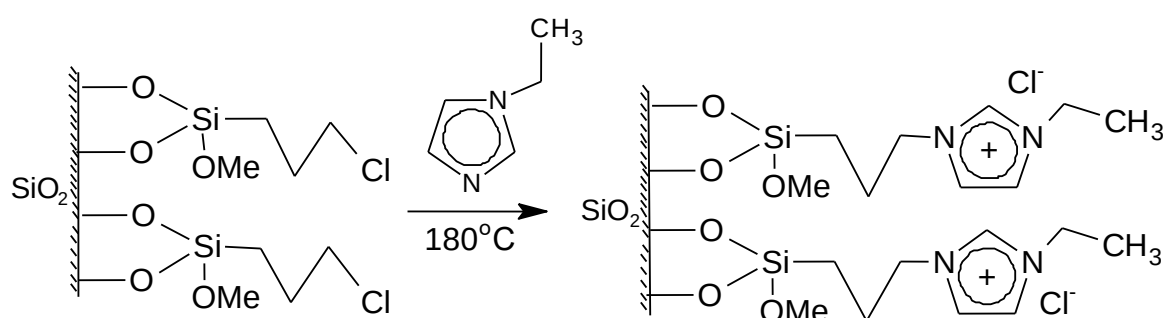
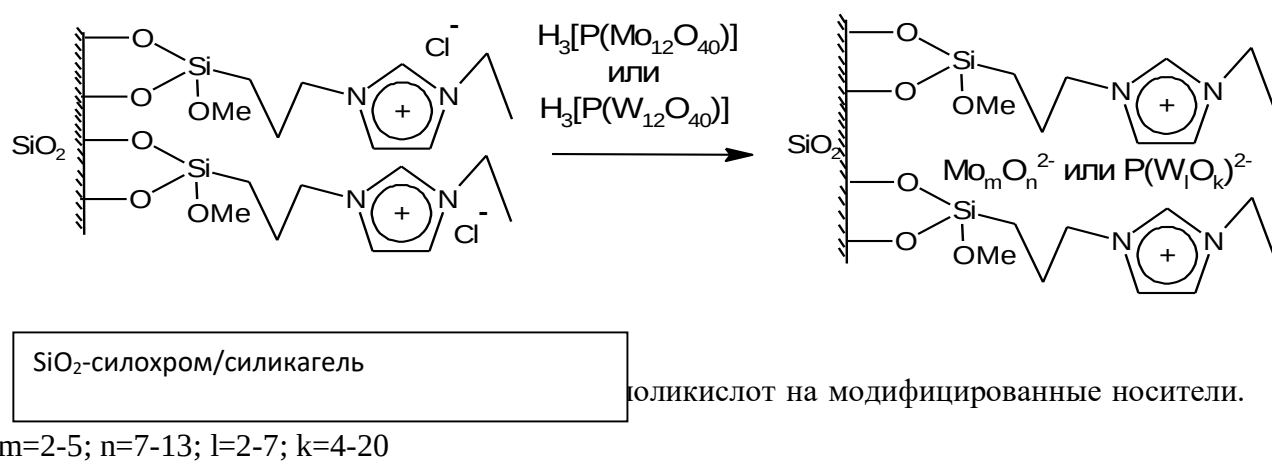


Рисунок 35 - Схема синтеза модифицированного носителя с этилимидазолом

2.2.2 Получение каталитических систем на основе оксометаллатов.

Нанесение фосфорномолибденовой (ФМК) и фосфорновольфрамовой (ФВК) гетерополиоксокислот (ГПКО) проводили по обменной реакции. Для этого 0,5 г ФМК (или 0,6 г ФВК) растворяли в этаноле (15 мл), затем вносили навеску модифицированного описанным выше способом носителя и перемешивали в течение 24 ч. Жидкую фазу декантировали, образец дважды промыли спиртом и обрабатывали согласно методике описанной в работе [226]. При этом из образца, помещенного в ампулу, в вакууме при 85-90°C удаляли легкие продукты. Таким способом были получены катализаторы РМо-Perlkat и РW-Perklat, РМо-Perlkat^H и РW-Perklat^H, а также РМо-Силохром и РW-Силохром (рис. 36). Для получения катализаторов РМо-Perlkat^H и РW-Perklat^H навеску гетерополиоксокислоты при синтезе уменьшали в 2 раза.



2.2.3 Получение каталитических систем фентоновского типа на силохроме

Введение меди для приготовления Cu(I)-содержащей иммобилизованной ИЖ (CuCl /силохром) проводили следующим образом. Навеску очищенного по стандартной методике CuCl из расчета 0,04 г на 1 г модифицированного силохрома перемешивали в изооктане (40 мл) при нагревании, затем вносили модифицированный носитель (4,5 г) и грели смесь в течение 15 ч при 99 °С. Затем раствор декантировали, осадок промывали небольшим количеством изооктана и сушили. В результате был получен мелкий порошок светло-зеленого цвета. Схема приготовления катализатора CuCl/силохром показана на рис. 37.

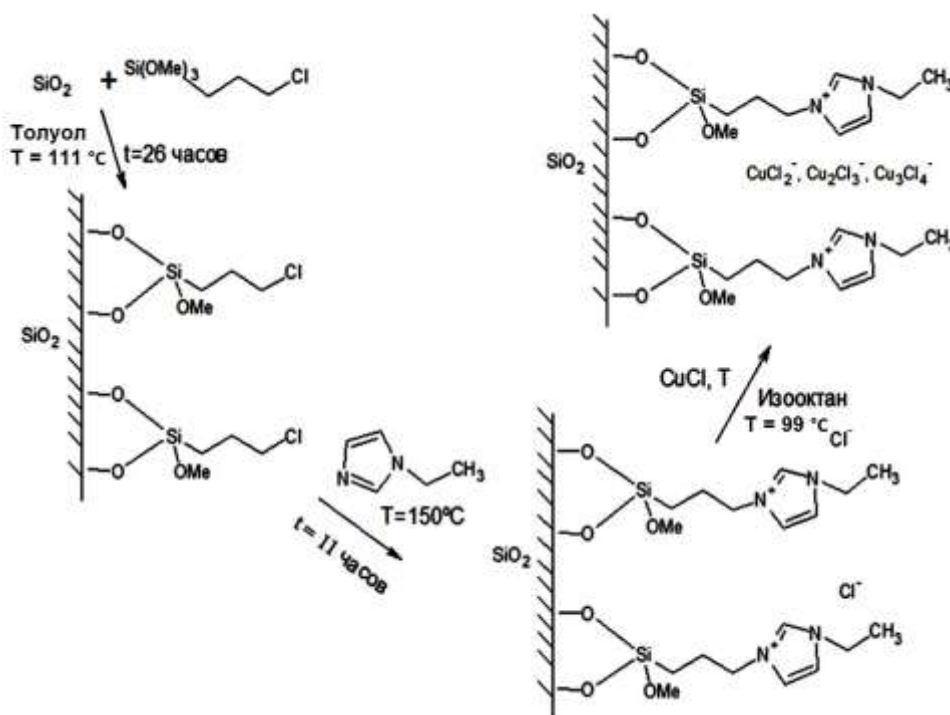


Рисунок 37 - Схема синтеза катализатора CuCl/силохром.

Введение хлорида железа для приготовления Fe (III)-содержащей иммобилизованной ИЖ (FeCl_3 /силохром) проводили похожим образом (рис. 38). Навеску хлорида железа (III) из расчета 0,066 г на 1 г модифицированного носителя растворяли в 30 мл ацетонитрила, затем вносили туда носитель с иммобилизованным хлоридом этилимидазолия (2,9 г) и при перемешивании в течение 24 ч при 80 °С. Затем раствор декантировали, промывали небольшим количеством ацетонитрила и сушили. В результате был получен порошок светло-желтого цвета

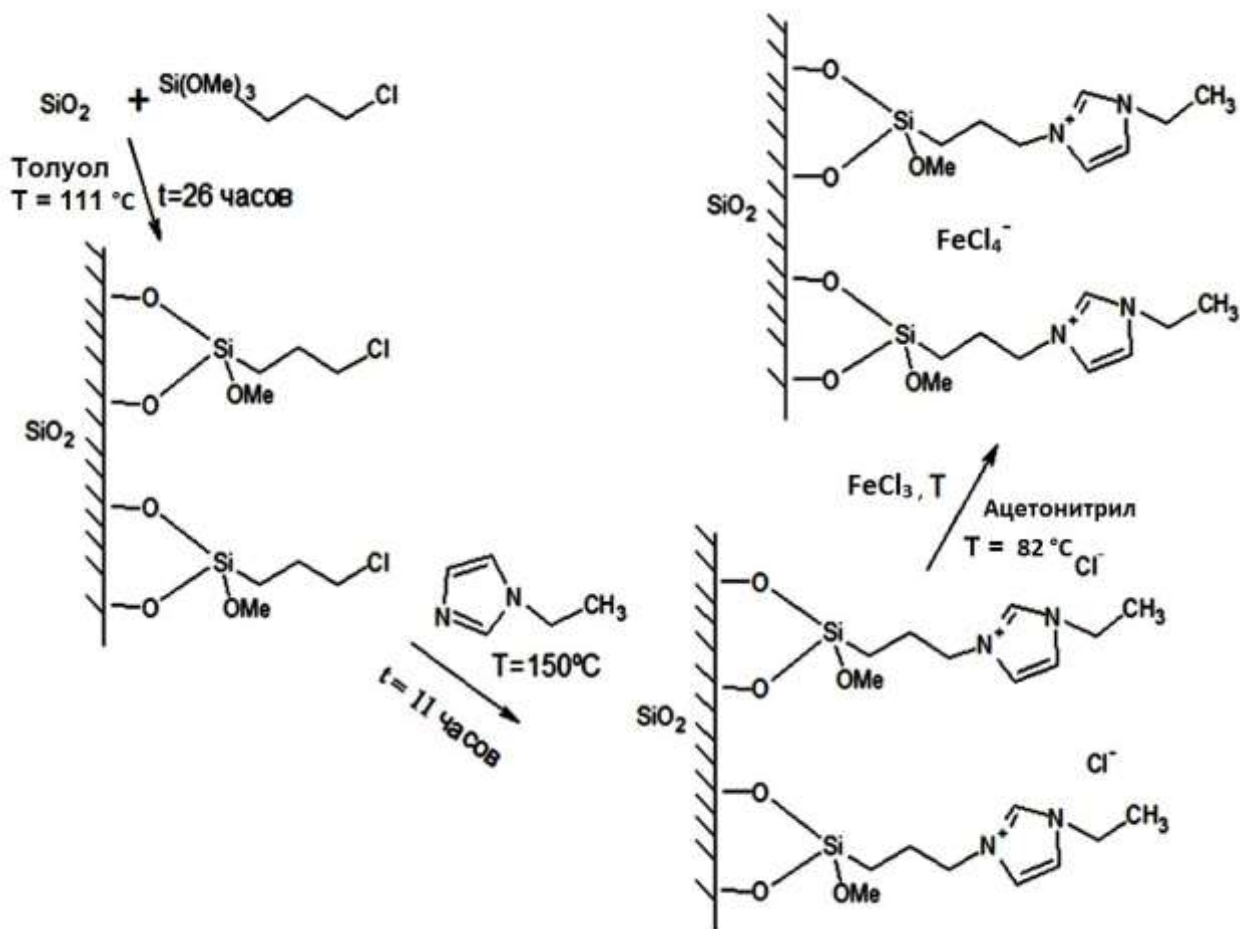


Рисунок 38 - Схема синтеза катализатора FeCl_3 /силохром.

2.3 Физико-химический анализ каталитических композиций

Метод поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации

Метод масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ) был использован для получения информации о молекулярном составе соединений и их распределении по поверхности катализаторов. Анализ проведен проф. А.К.Буряком в лаборатории хроматографии Института физической

химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН. ПАЛДИ масс-спектры исследуемых веществ регистрировались в режиме RP Per Mix на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж. Масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Идентификация кластерных ионов по изотопному распределению проводилась с использованием программы-симулятора IsoPro [227].

Основные параметры лазера:

- рабочая длина волны 337 нм;
- ширина импульса на полувысоте 3 нс;
- энергия импульса от 1 до 100 мкДж;
- мощность импульса 45 Вт;
- частота импульсов 20 Гц;
- расходимость лазерного пучка 3 мрад

Метод термoproграммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃)

Кислотные свойства катализаторов изучали методом ТПД NH₃ на сорбционном анализаторе УСГА-101 («Унисит»). Образец прокаливали в токе сухого гелия при 150°C, затем охлаждали до комнатной температуры. Адсорбцию аммиака (разбавленного азотом в соотношении 1:1) проводили в течение 30 мин при 60°C. Физически сорбированный аммиак отдували в токе гелия при 100°C в течение 1 часа. Эксперименты по ТПД NH₃ проводили в интервале температур от 60 до 800°C в токе сухого гелия (скорость подачи 30 мл/мин). Скорость нагрева составляла 8°/мин. Измерения проведены в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии Химического факультета МГУ.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование поверхности образцов катализаторов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScore со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа. Изображения регистрировались в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах). Работа выполнена под руководством инженера кафедры физической химии С.В. Дворяка.

Рентгенофотозлектронная спектроскопия

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) проводили в Научно-исследовательском центре коллективного пользования "Нанохимия и химия атмосферы" с неизмельченных гранул катализатора на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K α излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Работа выполнена при поддержке "Программы развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова", регистрация и обработка спектров проведены ст.н.с. К.И.Маслаковым.

Элементный анализ

Анализ образцов катализаторов на содержание N был выполнен в ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН на анализаторе CE1106.

Определение содержания меди методом комплексонометрического титрования

Навеску образца предварительно кипятили в концентрированной HNO₃. Полученный раствор нейтрализовали щелочью и добавили ацетатный буфер (pH=4.5-5), а затем несколько капель ПАН (цвет стал красно-фиолетовым). Полученный раствор оттитровали ЭДТА (титр раствора: $2,0 \cdot 10^{-2}$ ммоль Cu на 1 мл раствора) при 60 – 70 °С до перехода окраски в желтую.

Определение содержания железа методом комплексонометрического титрования

Навеску образца нагревали в разбавленном растворе HCl с pH = 3 – 4, затем добавляли несколько капель 1% спиртового раствора салициловой кислоты (раствор стал фиолетовым). Полученный раствор оттитровали ЭДТА (титр раствора: $2,0 \cdot 10^{-2}$ ммоль Fe на 1 мл раствора) при 60 – 70 °С до перехода окраски в светло-желтую.

Определение текстурных характеристик образцов

Текстурные характеристики образцов определяли методами BET, V_N и DFT на приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, США после предварительного вакуумирования в течение 3ч при 150°C. Расчёт удельной поверхности и полного объема пор проводили по изотермам адсорбции и десорбции азота при 77К с помощью пакета программ, входящего в комплектацию прибора. Измерения проведены в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии Химического факультета МГУ.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Определение содержания металлов в образцах проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа 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. Перед измерением образцы прессовали. Время экспозиции для каждого анализируемого вещества и образца было отрегулировано таким образом, чтобы относительное стандартное отклонение измеренного сигнала не превышало 0,01. Интенсивности аналитических линий корректировались с учетом фонового сигнала и времени простоя детектора. Чтобы учесть возможную объемную неоднородность элементного состава, все образцы были анализированы 4 раза, поворачивая их под рентгеновским зондом после каждого измерения на 90° . Измерения выполнены доцентом кафедры аналитической химии Осколком К.В.

2.4 Методика каталитических испытаний

Измерение каталитической активности иммобилизованных ИЖ проводили на модельных смесях тиафена, дибензотиафена и метилфенилсульфида (тиоанизола), а также на прямогонной дизельной фракции, предоставленной ОАО “Варьеганнефть”, с исходным содержанием серы 1080 ppm.

Окисление тиафена, дибензотиафена и тиаанизола пероксидом водорода в изооктане.

В термостатированный реактор помещали 10 мл модельной смеси (1 мас. %, раствор в изооктане), катализатор (от 0,02 до 0,8 г) и окислитель – 50% пероксид водорода (от 0,2 до 0,8 мл). Содержимое реактора перемешивали при нагревании ($40-70^\circ\text{C}$), периодически отбирая пробы на анализ из жидкой фазы.

Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции.

В реактор с рубашкой, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 20 мл топлива (общая сера – 1080 ppm), 0,02-0,08 г катализатора и 0,4 мл окислителя (50 % пероксид водорода). Смесь перемешивали в течение 3 ч при температуре 60°C . После чего, для удаления продуктов окисления нефти и остатков катализатора смесь промывали в следующей последовательности: водой, дважды 95% раствором диметилформамида в воде, снова водой (во всех случаях объемные соотношения 1:1). Далее смесь помещали обратно в реактор и добавив 0,4 мл H_2O_2 перемешивали еще 3 часа. В конце реакции смесь повторно промывали в вышеописанной последовательности.

2.5 Методы анализа реакционных растворов

Газожидкостная хроматография

Количественный анализ органической фазы в реакционной смеси осуществляли методом газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл 4000», с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 длиной в 30 м. Состав жидкой фазы - 100% диметилполисилоксан; пламенно-ионизационный детектор – ПИД. Содержание серосодержащего соединения определяли в режиме линейного программирования при температурах 90-260°C методом внутреннего стандарта. В качестве стандарта вводили додекан.

Рентгенофлуоресцентный анализ нефтяных продуктов

Рентгенофлуоресцентный анализ выполнен на рентгеновском флуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС» (М-049-S/98).. Это арбитражный метод определения массовой доли серы в дизельном топливе и допустимый метод определения массовой доли серы в неэтилированном бензине. Диапазон определения концентраций серы от 7 ppm до 50000 ppm. Государственные стандартные образцы (ГСО) с содержанием серы 10, 50, 1000, 50000 ppm фирмы «НефтьСтандарт» были использованы для калибровки прибора.

2.6 Методика проведения теоретических расчетов

Расчеты DFT проводились с использованием программных пакетов Orca 4.1 [228] и GAMESS-US [229]. Все расчеты выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала PBE0 [230].

Валентно-расщепленный базисный набор def2-TZVPPD [231] использовался для атомов меди, а также для атомов Cl и S при корректировке энергий и геометрии стационарных точек на ППЭ. Подход “нарушенной симметрии” (broken symmetry) Нудлмана [232] был использован для модельных структур, в которых неспаренные электроны локализованы на разных центрах (ионах Cu (II) и ОН-радикалах). Орбитали, полученные из одноточечных расчетов энергии для высокоспинового (триплетного) состояния, использовались в качестве первоначального предположения для низкоспиновых (открытых синглетных) волновых функций с “нарушенной симметрией”. Равновесная геометрия была оптимизирована для всех продуктов, реагентов и переходных состояний (TS) [233]. Структуры, полученные путем ограниченной оптимизации по выбранной координате (например, длина связи О-О или О-С), использовались в качестве начальных приближений для оптимизации геометрии переходных состояний. Был проведен частотный анализ, чтобы проверить, являются ли оптимизированные структуры локальными минимумами или переходными состояниями. Не были обнаружены мнимые частоты для локальных минимумов, и была найдена только одна мнимая частота для всех переходных состояний. Структуры всех промежуточных соединений и продуктов были подтверждены расчетами внутренней координаты реакции (IRC) [234] из найденных переходных состояний с использованием программы GAMESS-US.

Все энергетические характеристики реакций рассчитывались с учетом поправки на нулевую энергию. Возможное влияние растворителя (воды) было рассмотрено с использованием континуальной модели растворителя CPCM (The Conductor-like Polarizable Continuum Model), реализованной в Orca 4.1 и GAMESS-US. Результаты расчетов были визуализированы с помощью программы ChemCraft 1.8 [235]

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1 Физико-химические свойства катализаторов

Катализаторы PW-силохром и PMo-силохром

На рис. 39-41 приведены масс-спектры исходных ФМК и ФВК, а также спектры катализаторов *PW-силохром* и *PMo-силохром*. Сигналы в спектрах ФМК (рис. 39а) соответствуют следующим ее фрагментам: $\text{PMo}_{11}\text{O}_{34-35}$, $\text{PMo}_9\text{O}_{33-34}$, $\text{PMo}_8\text{O}_{30-31}$, $\text{PMo}_5\text{O}_{18-19}$,

$\text{PMo}_4\text{O}_{16}$. В спектре ФВК (рис. 39б) наблюдаются частицы $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, PW_7O_{20} , $\text{PW}_6\text{O}_{16-17}$, PW_5O_{15} , $\text{PW}_4\text{O}_{13-14}$, $\text{PW}_3\text{O}_{11-12}$, PW_2O_5 , PWO_6 . Таким образом, исходные ГПК содержат не только фрагменты PM_{12} , но и более легкие частицы, что может быть связано с особенностями анализа, а также с частичной деструкцией кислот при хранении.

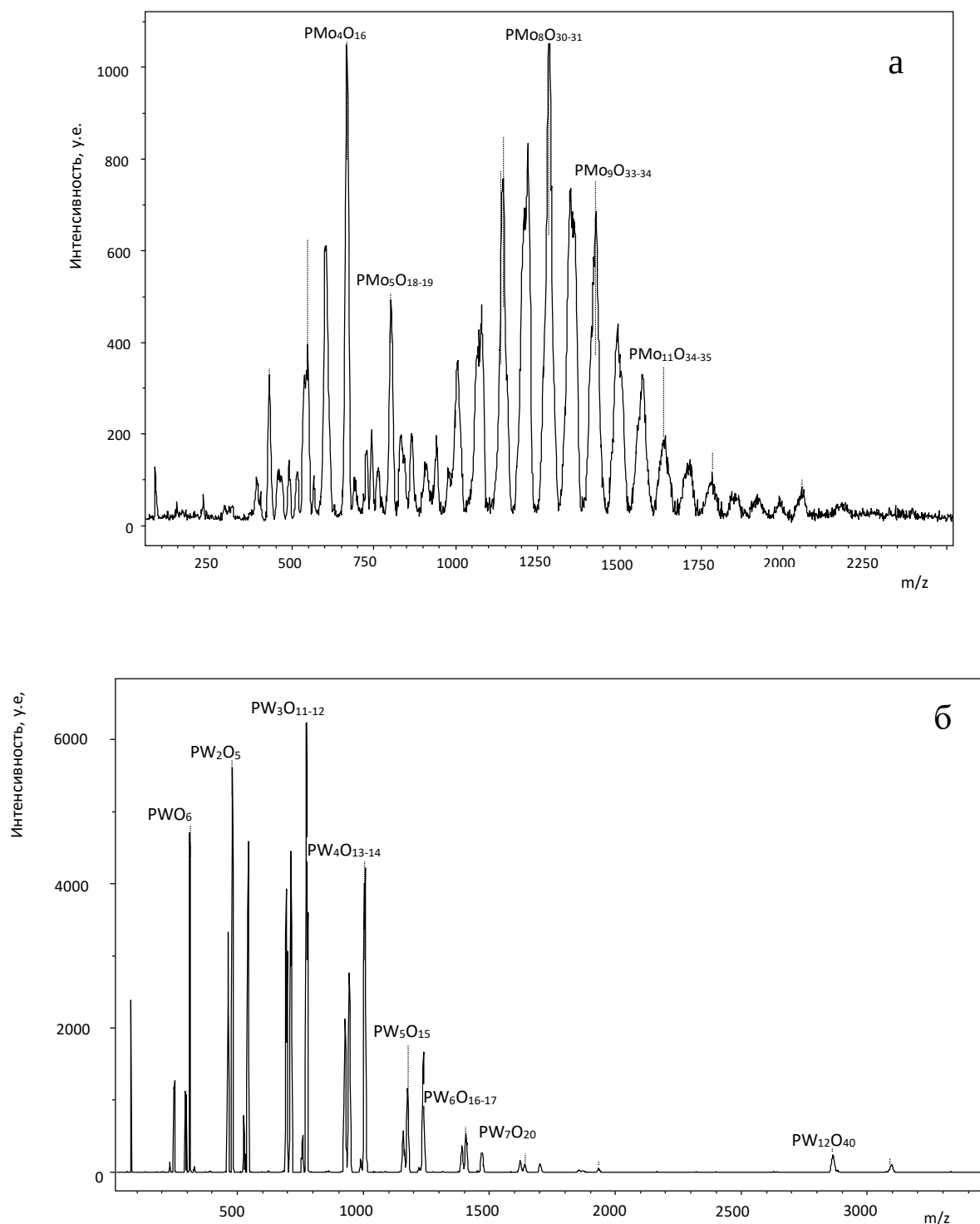


Рисунок 39 - Масс-спектры ПАЛДИ для ФМК (а) и ФВК (б)

Из анализа масс-спектров катализаторов следует, что при синтезе происходит частичное разрушение гетерополианионов ФМК и ФВК, о чем свидетельствует

присутствие полимолибдатов MoO_3 , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , Mo_5O_{15} и поливольфрамовых WO_3 , W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12} (рис. 40). Наряду с этим катализатор РМо-силохром представлен широким набором фрагментов ГПК: $\text{PMo}_2\text{O}_{12}$, $\text{PMo}_3\text{O}_{12}$, $\text{PMo}_4\text{O}_{15}$, $\text{PMo}_{14}\text{O}_{42}$, $\text{PMo}_{15}\text{O}_{43}$, $\text{PMo}_{15}\text{O}_{17}$ (рис. 40)

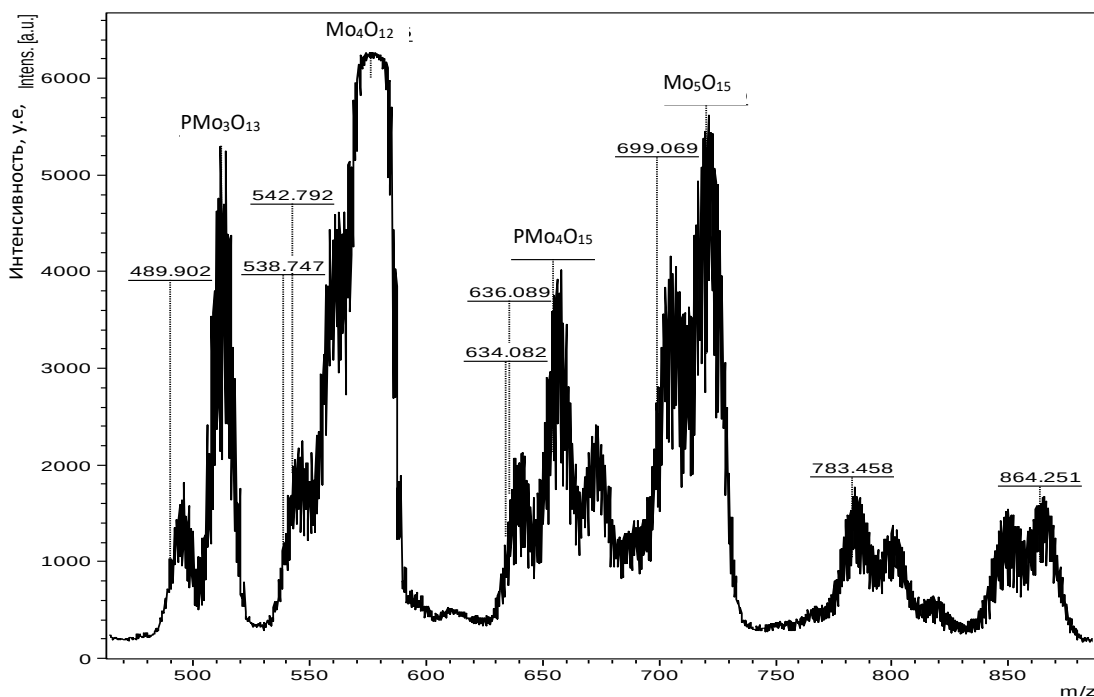


Рисунок 40 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца РМо-силохром.

В большей степени разрушение происходит для катализатора РW-силохром (рис. 41): в спектре наряду с поливольфраматами присутствуют только частицы PW_5O_{13} и $\text{PW}_{12}\text{O}_{17}$.

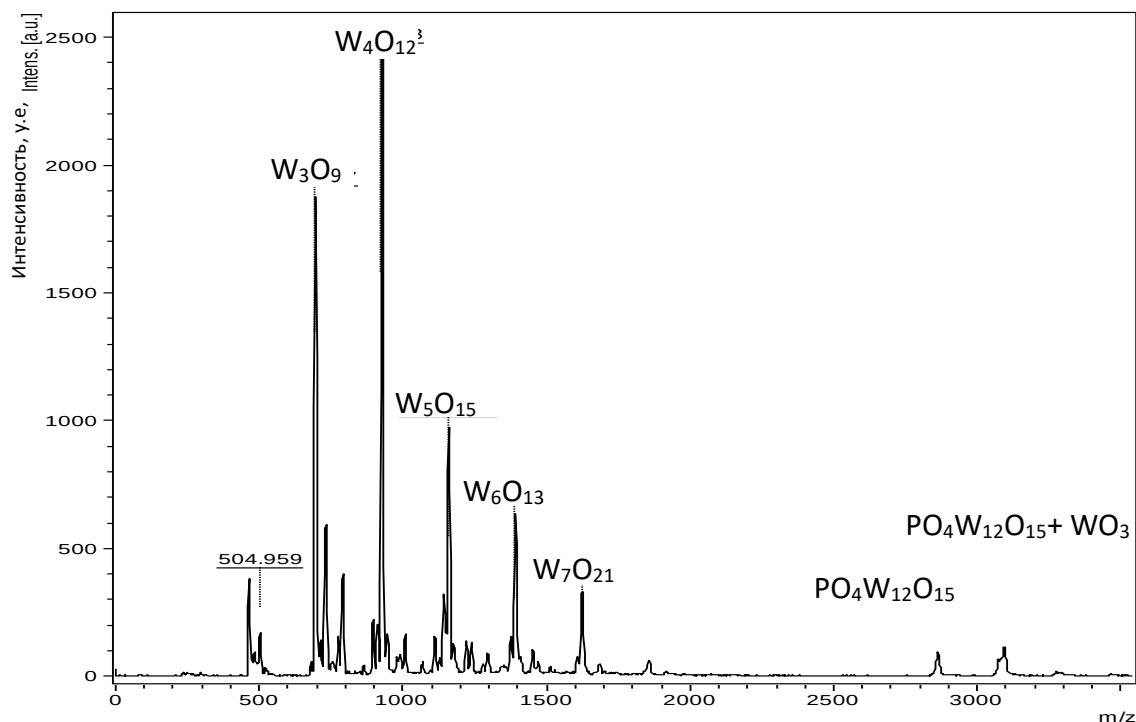


Рисунок 41 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца РW-силохром.

Анализ микрофотографий СЭМ и спектров EDX образцов РМо-силохром (рис. 42) и РW-силохром (рис. 43) показывает, что в образцах присутствуют С, О, Si, Р, Мо и W, что согласуется с данными масс-спектрометрии и подтверждает предложенные на рис. 42 структуры.

В катализаторе РМо-силохром частицы преимущественно имеют размер <10 нм (рис. 42 б, в). Локализация фосфора совпадает с распределением металлов, что косвенно свидетельствует о сохранении структуры гетерополианионов. При этом молибден и фосфор локализованы на поверхности в виде участков с разной степенью заполнения (рис. 42 г, д), что говорит о достаточно неравномерном распределении ГПК на поверхности.

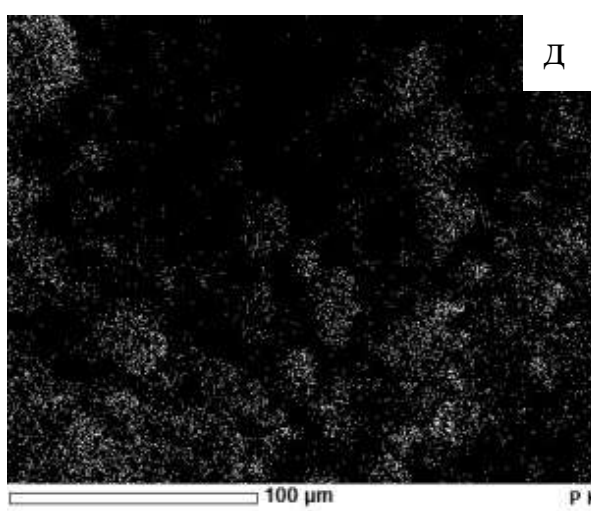
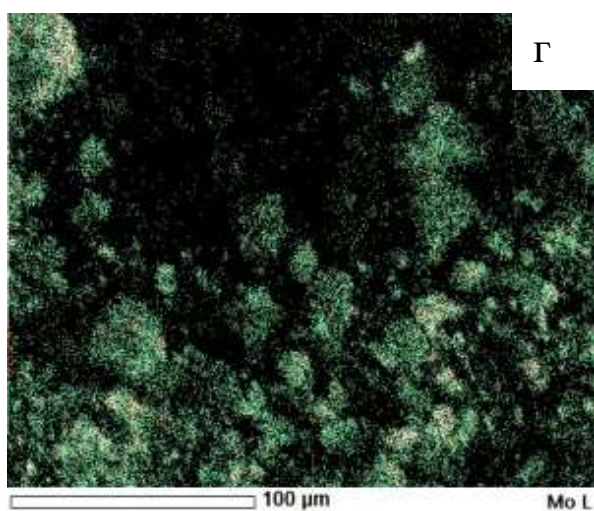
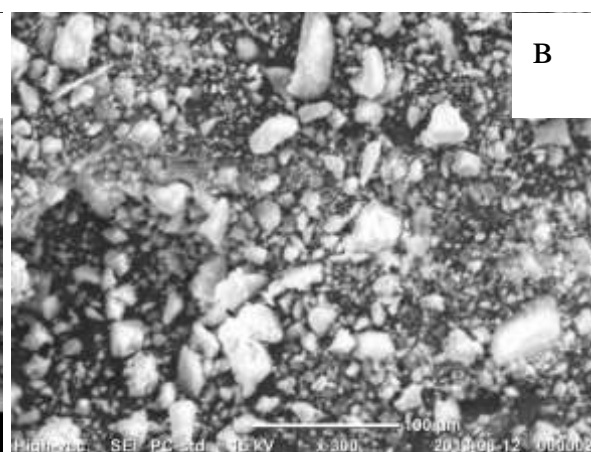
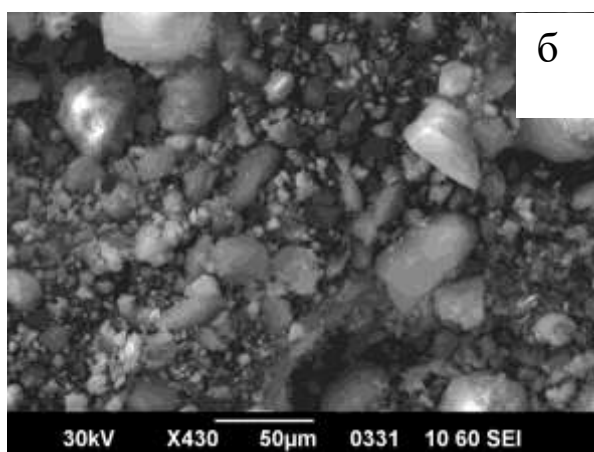
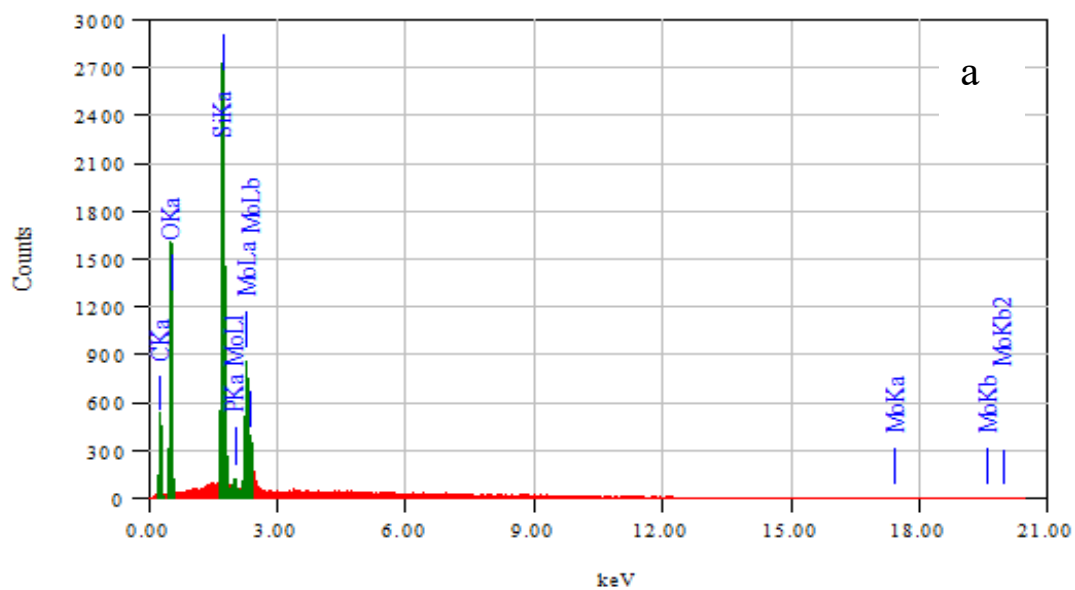
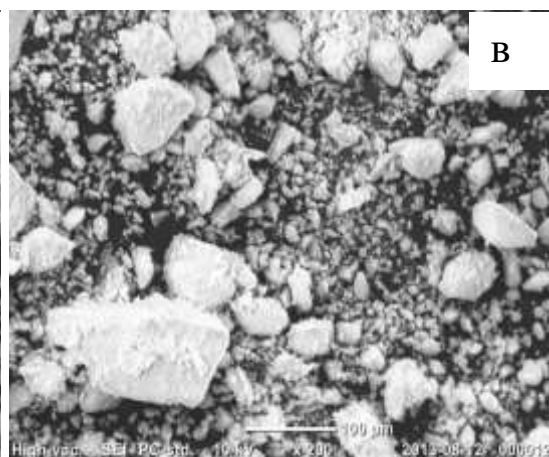
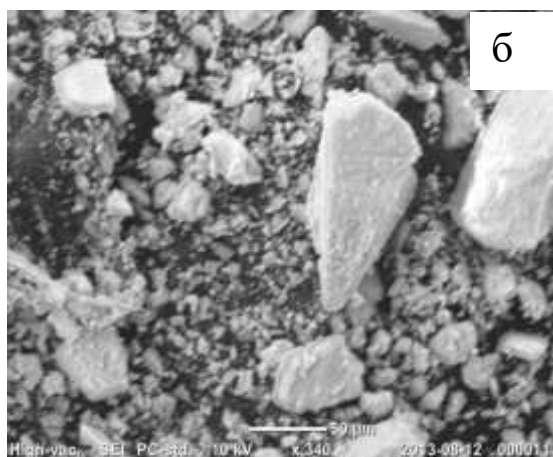
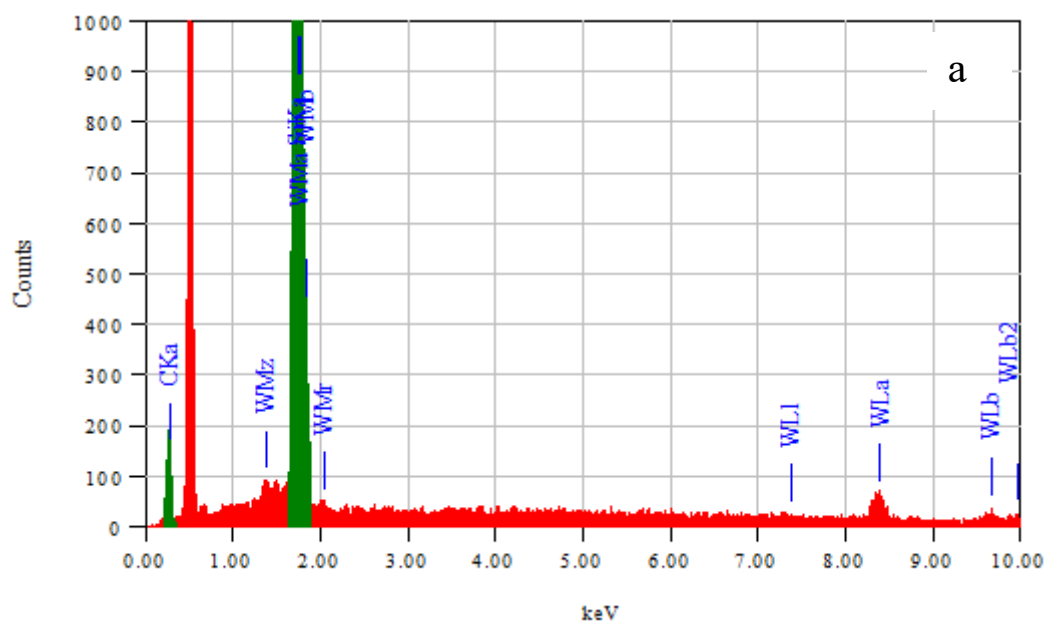


Рисунок 42 - Спектр СЭМ-ЭДА (а), изображения поверхности образца б, в распределение металла (г) и фосфора (д) для образца РМо- силохром.

Для катализатора PW-силохром (рис. 43 б, в) частицы преимущественно имеют размер >10 нм, а распределение фосфора совпадает с распределением металла аналогично катализатору РМо-силохром (рис. 43 г, д). При этом из данных по картированию следует, что, в отличие от Мо-содержащей системы, ФВК более равномерно распределена на поверхности катализатора.



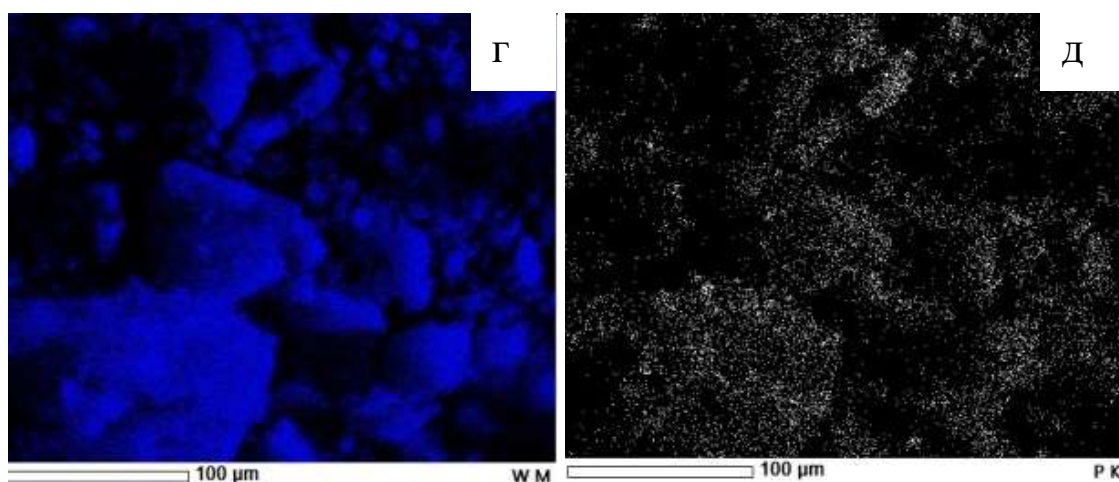


Рисунок 43 - Спектр СЭМ-ЭДА (а), изображения поверхности образца б, в распределение металла (г) и фосфора (д) для образца PW- силохром.

Из кривых адсорбции катализаторов (рис. 44) следует, что в области низких давлений кривые имеют вид, характерный для макропор типа II, а в области высоких давлений наблюдаются кривые адсорбции и десорбции типа IV, характерные для мезопористых сорбентов. Кроме того, значение адсорбционной константы $S=130$ является дополнительным подтверждением присутствия и мезо- и макропор [236].

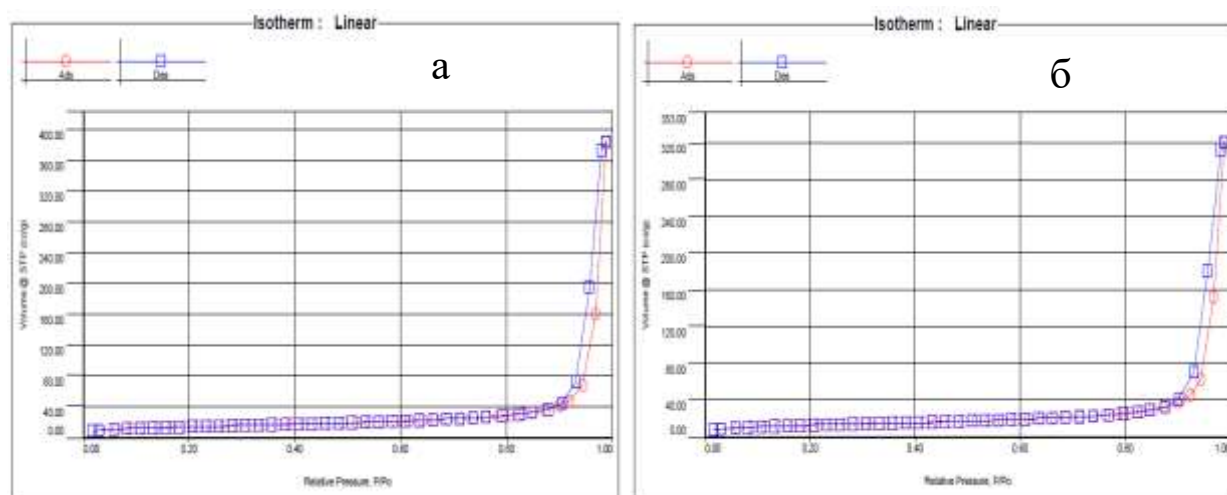


Рисунок 44 - Кривые адсорбции-десорбции для образца РМо- силохром (а) и РW- силохром (б).

Величины среднего диаметра пор и их удельного объема, определенные с помощью метода ВЖН, а также удельной поверхности по БЭТ, приведены в табл. 5. Как видно из таблицы,

модификация поверхности в случае обоих катализаторов приводит к значительному уменьшению ее удельной площади поверхности и уменьшению объема пор, что связано с заполнением и частичной блокировкой более узких пор после обработки. При этом уменьшение происходит в большей степени для катализатора PW-силохром. Уменьшение среднего диаметра пор свидетельствует о равномерном распределении модификатора внутри более крупных пор, величина этого изменения несколько выше, чем должно быть при монослойном заполнении поверхности.

Таблица 5. Содержание металлов и текстурные характеристики полиоксометаллатных катализаторов на силохроме

Катализатор	$S_{БЭТ} (м^2/г)$	$D_p (нм)$	$V_p (см^3/г)$	Мо или W (масс. %) P=0.95
Сиохром С-120	120	41	1,2	
РМо-Сиохром	49	38	0,6	22,9
PW- Сиохром	45	38	0,5	22,4

В табл. 5 также приведены, данные по содержанию металлов в исследованных образцах (по данным РФЛА). Из анализа этих данных следует, что содержание W в образце в молях примерно в два раза ниже, чем содержание Мо. Это может быть обусловлено более крупным размером и меньшей подвижностью анионов ФВК, что препятствует их проникновению в объем образца в ходе синтеза.

Катализаторы PW-силикагель и РМо-силикагель. Влияние концентрации активной фазы на структуру гетерополианионов на поверхности

Как и в случае систем на силохроме, для катализаторов РМо-силикагель и PW-силикагель характерно частичное разрушение ГПК в ходе синтеза, которое происходит в большей степени для вольфрамсодержащей системы. В масс-спектре ПАЛДИ для катализатора РМо-силикагель (рис. 45), наряду с полимолибдатами Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , Mo_5O_{15} , Mo_6O_{18} , присутствуют фрагменты гетерополианионов: PMo_5O_{12} , PMo_4O_{15} , $PMo_{14}O_{42}$, $PMo_{15}O_{45}$.

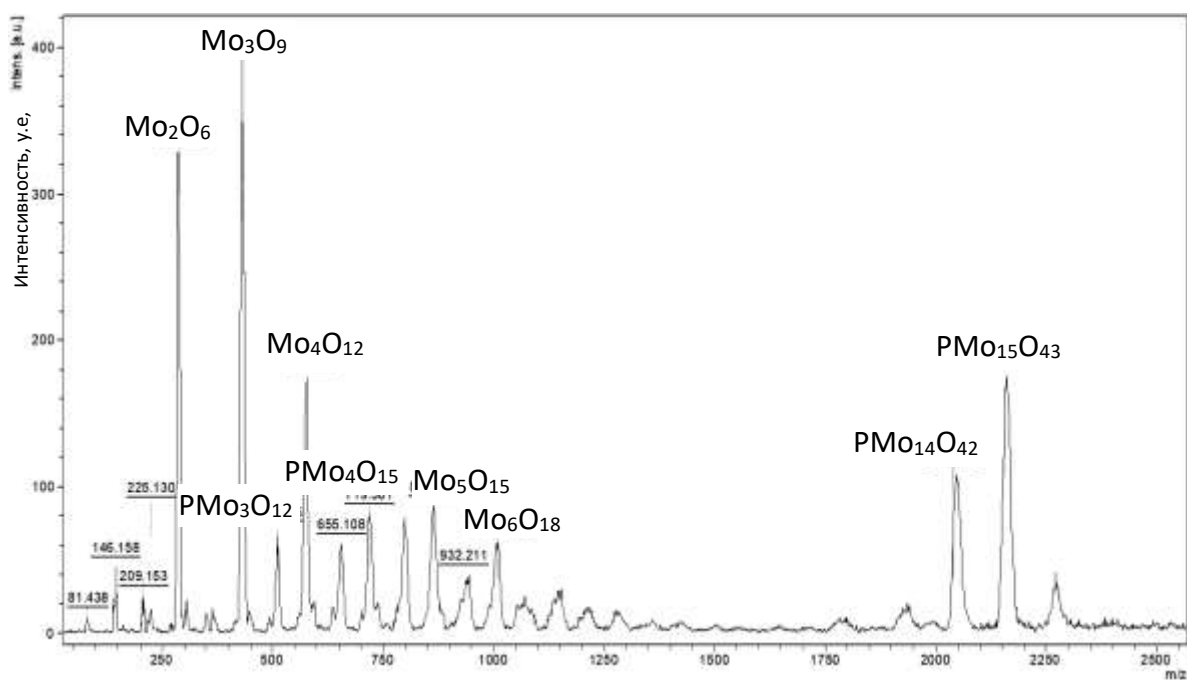


Рисунок 45 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца РМо-силикагель.

Как видно из масс-спектра (рис. 46) для катализатора РW-силикагель разрушение происходит в значительно большей степени, о чем свидетельствует присутствие только одного фрагмента ГПК - PW_5O_{13} и поливольфрамовых WO_3 , W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12}

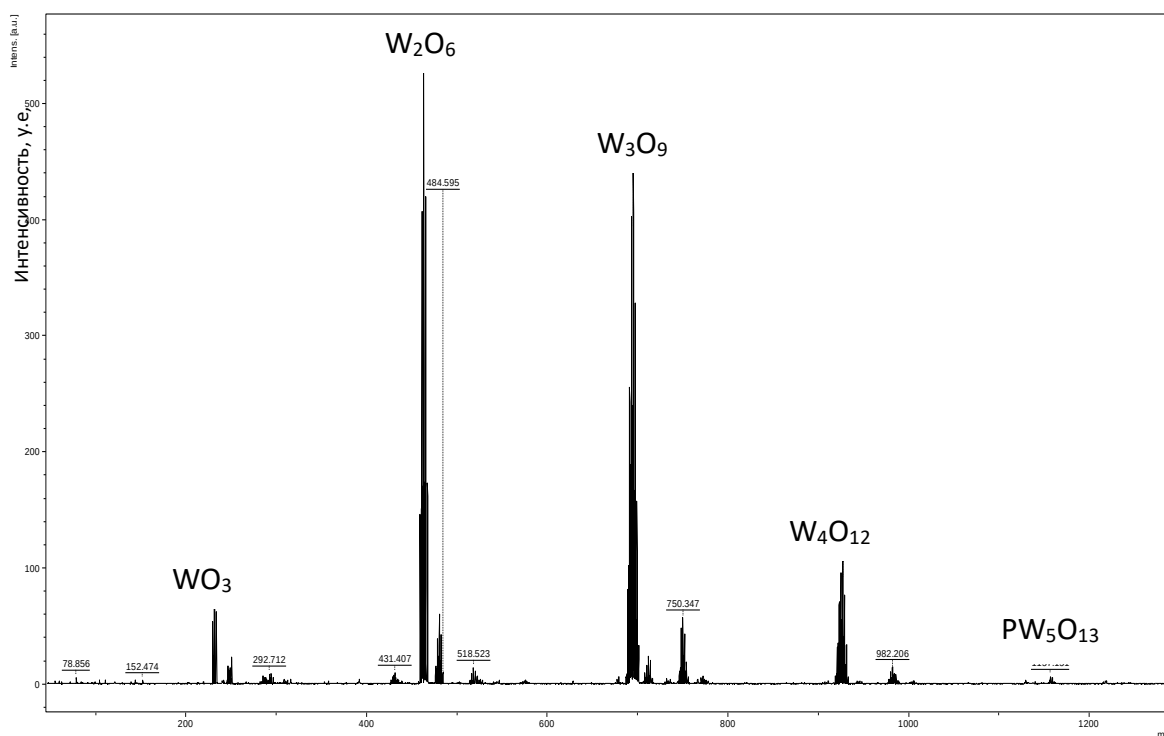
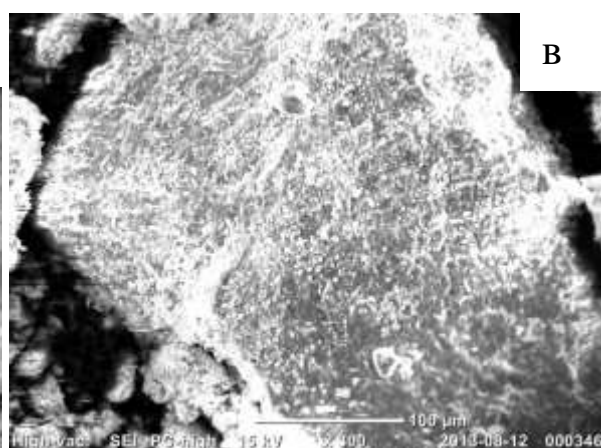
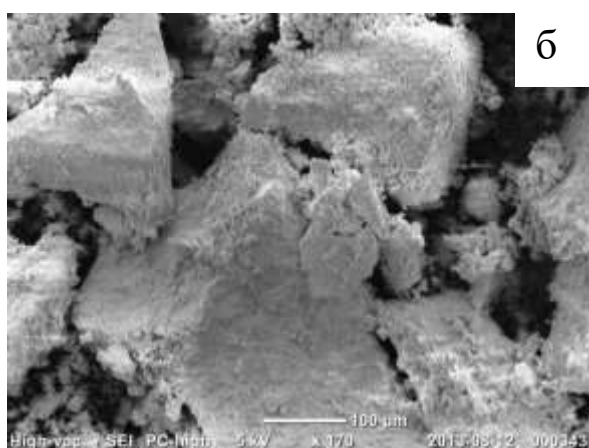
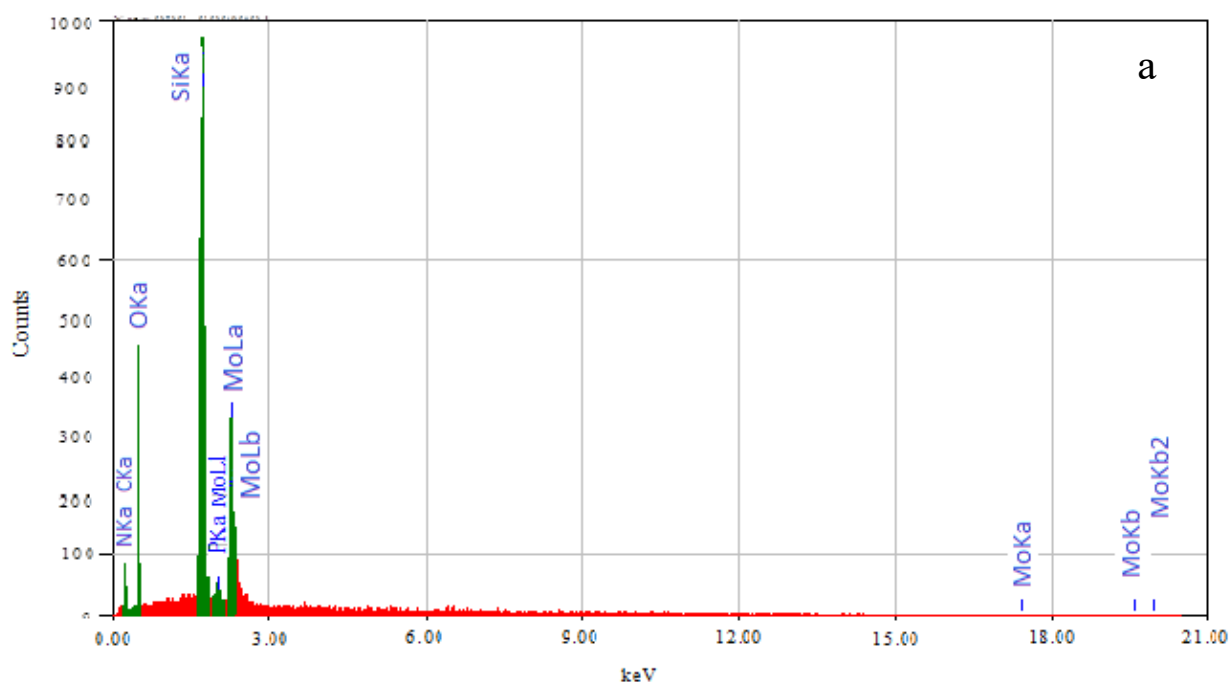


Рисунок 46 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца РW-силикагель.

Анализ микрофотографий СЭМ и спектра EDX для образцов РМо-силикагель (рис. 47) и РW-силикагель (рис. 48) показывает присутствие С, О, Si, Р, Мо и W, что в целом соответствует предложенным на рис. 45 и рис. 46 структурам.

Как видно из микрофотографий СЭМ, катализаторы состоят из более крупных частиц по сравнению с аналогичными катализаторами на силохроме. В частности, в системе РМо-силикагель частицы имеют размер >30 нм. Локализация фосфора совпадает с местами локализации металла, при этом распределение элементов на поверхности более равномерное, чем в случае силохрома.



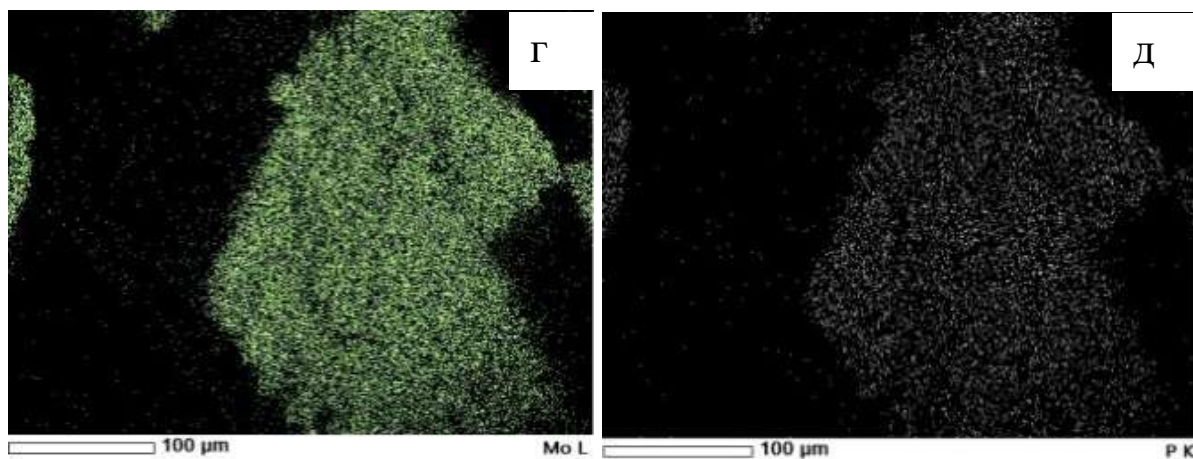
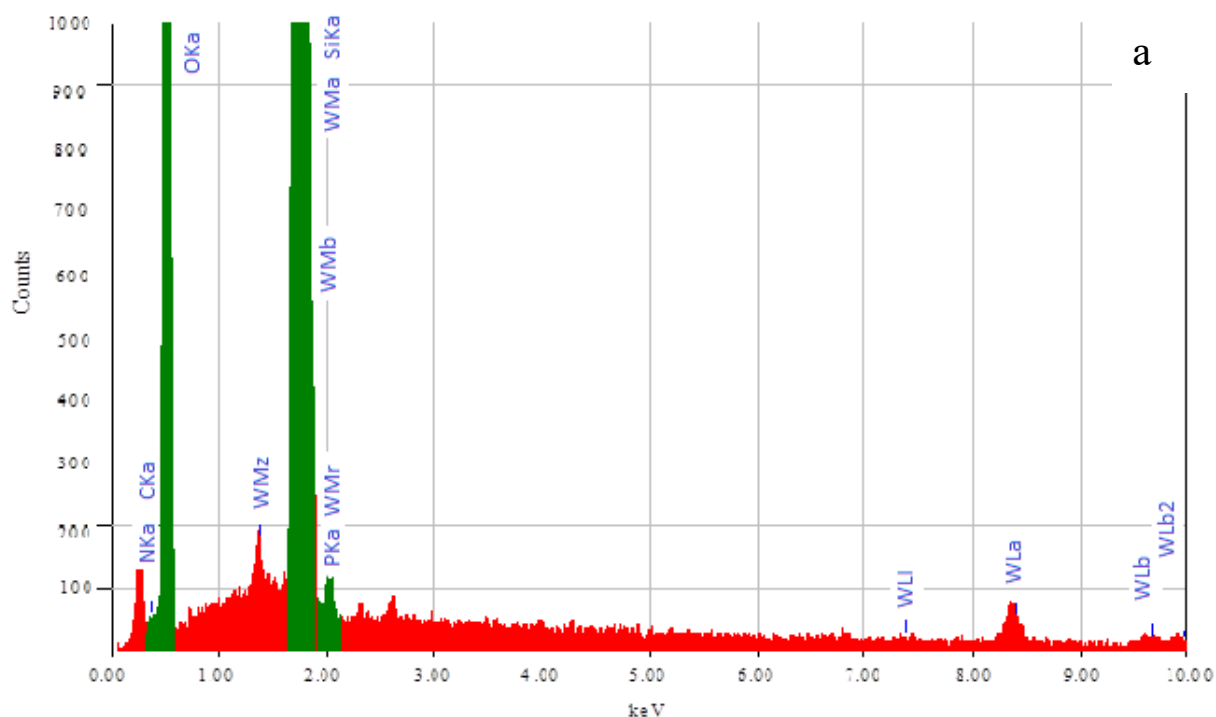


Рисунок 47 - Спектр СЭМ-ЭДА (а), изображения поверхности образца б,в распределение металла (г) и фосфора (д) для образца РМо- силикагель.

В катализаторе РW-силикагель (рис. 48) частицы также имеют размер >30 нм, и распределение фосфора совпадает с распределением металла. Из анализа данных по картированию фосфора и вольфрама следует, что элементы равномерно распределены по поверхности катализатора.



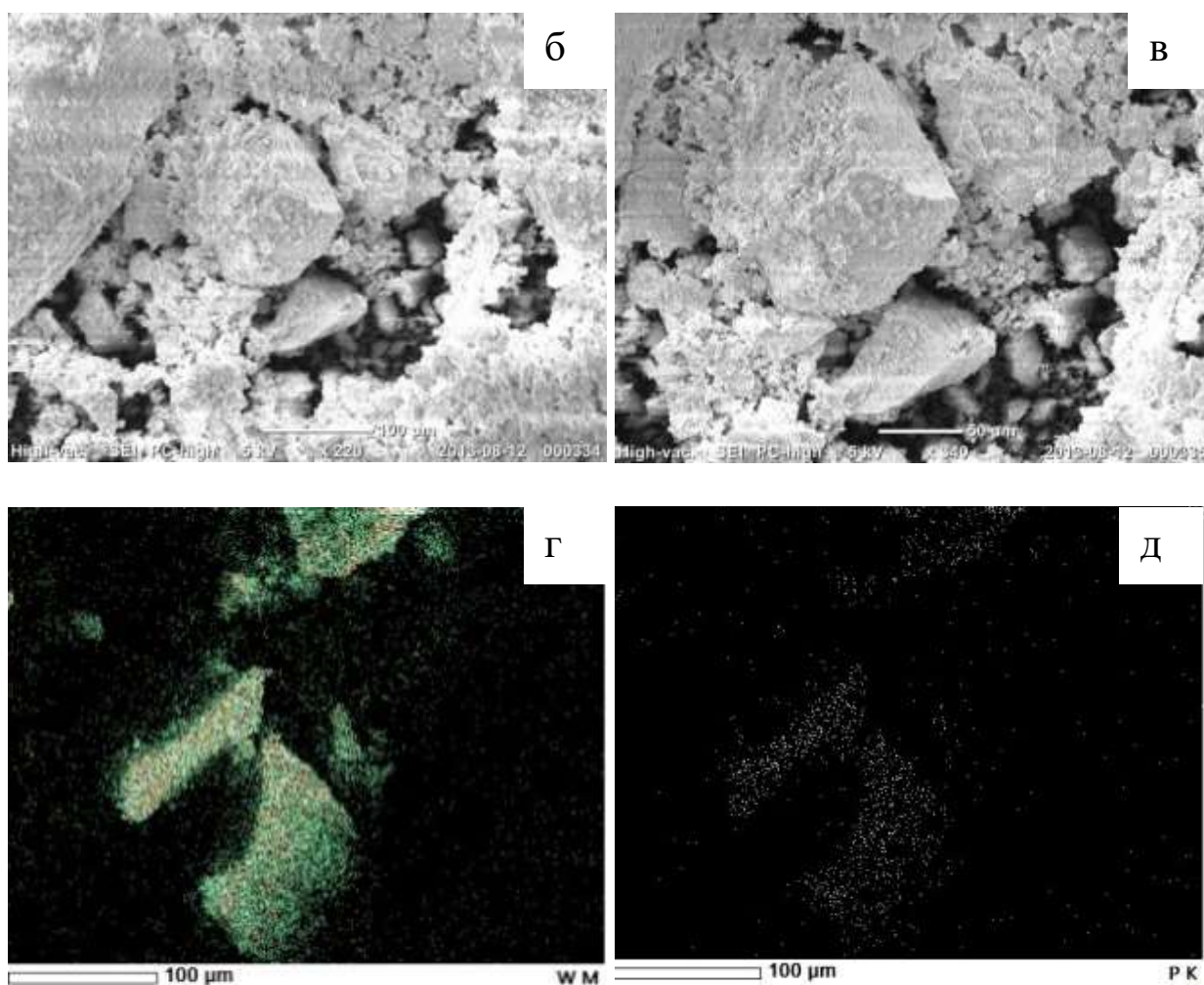


Рисунок 48 - Спектр СЭМ-ЭДА (а) , изображения поверхности образца б,в распределение металла (г) и фосфора (д) для образца РW- силикагель

Для катализаторов на силикагеле изотермы адсорбции (рис. 49) характеризуются наличием петли гистерезиса типа IV [237-239]. Изотермы такого типа характерны для мезопористых сорбентов, данное предположение дополнительно подтверждает область линейности уравнения БЭТ в диапазоне давлений $p/p_0 = 0.05 - 0.3$. В свою очередь вид кривой десорбции говорит о вкладе как независимых, так и частично блокированных мезопор (networking effects)

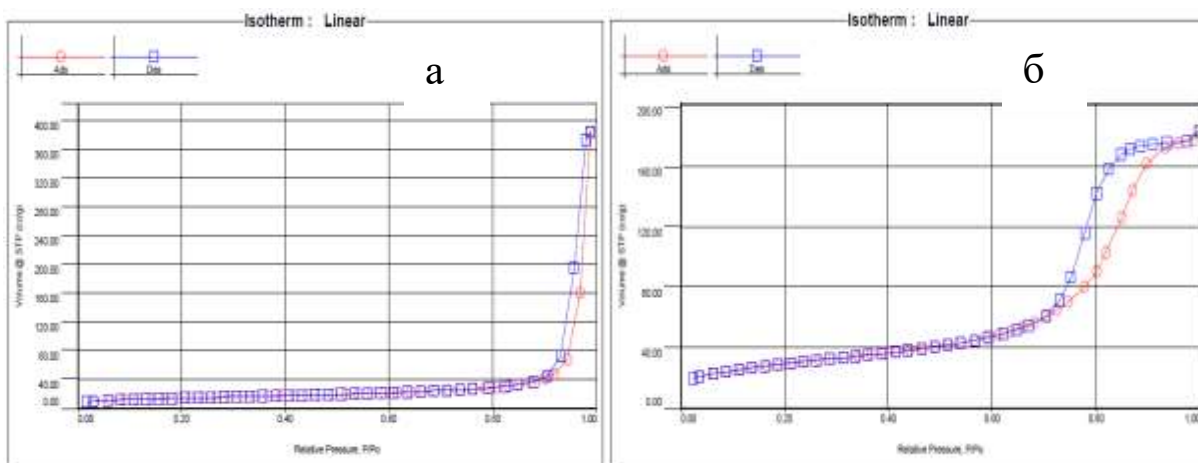


Рисунок 49 - Кривые адсорбции-десорбции для образца РМо- силикагель (а) и РW- силикагель (б).

Величины среднего диаметра пор и удельного объема, а также приведены в табл. 6. Модификация поверхности в случае обоих катализаторов приводит к значительному уменьшению ее удельной площади поверхности и уменьшению объема пор. При этом уменьшение удельной площади поверхности происходит в большей степени для катализатора РW-силохром. Уменьшение среднего диаметра пор свидетельствует о равномерном распределении модификатора внутри более крупных пор, и, в отличие от образцов на силохроме, соответствует монослойному заполнению поверхности для двух систем. Также в табл. 6 приведены данные по содержанию металлов в образцах (по данным РФЛА). В отличие от систем на силохроме, содержание металлов в данных образцах выше, что может быть связано с большей удельной площадью поверхности данного носителя.

Таблица 6. Содержание металла и текстурные характеристики полиоксометаллатных катализаторов на силикагеле.

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$ (м ² /г)	D_p (нм)	V_p (см ³ /г)	Мо или W (масс. %) $P=0.95$
Силикагель	300	10	0.75	
РМо-Силикагель	103	9,1	0,29	28,9
РW- Силикагель	69	9,2	0,21	24,1

Для определения влияния концентрации ГПК на физико-химические и каталитические характеристики катализаторов были получены системы РМо-Силикагель^{II} и РW- Силикагель^{II} с низкой концентрацией ГПК. Содержание металла в катализаторе

РМо-Силикагель^Н составляет 4,5%, а в катализаторе РW-Силикагель^Н - 12%. На (рис. 50) приведен масс-спектр ПАЛДИ для образца РМо-Силикагель^Н.

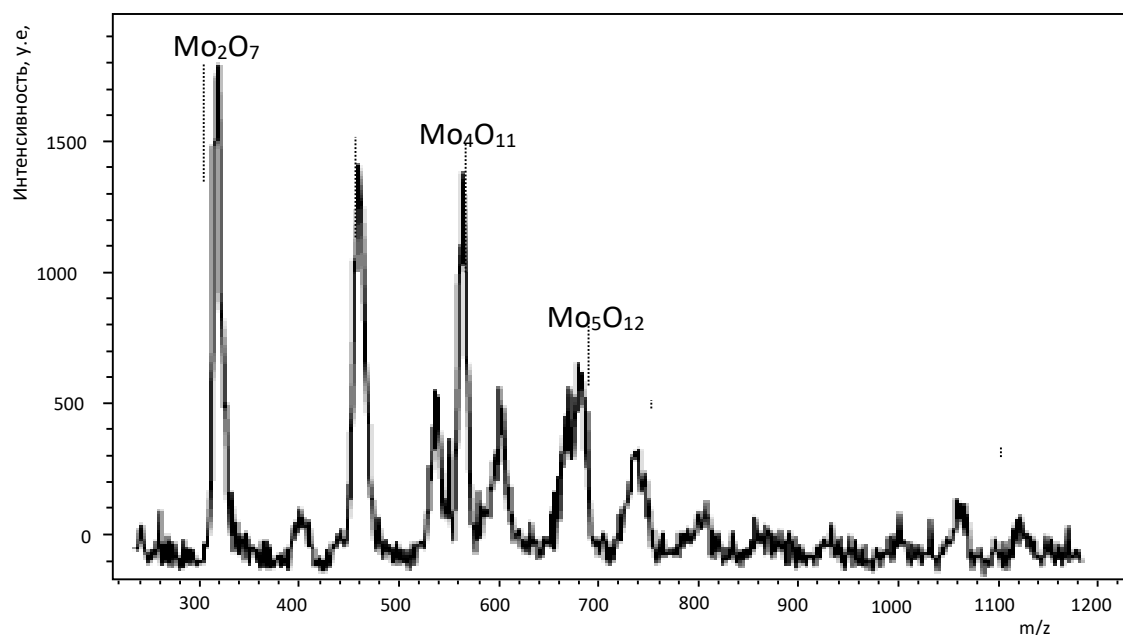


Рисунок 50 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца РМо-силикагель^Н.

Как видно из рисунка, в случае катализатора РМо-Силикагель^Н происходит разрушение гетерополиокислоты (ГПО) и образование полимолибдатов, содержащих от 2 до 5 ионов металла: Mo_2O_7 (303), $\text{Mo}_4\text{O}_{11-12}$ (560-576), $\text{Mo}_5\text{O}_{12-13}$ (672-688). В то же время в случае катализатора РW-Силикагель^Н структура анионов ГПО сохраняется, что видно из масс-спектра ПАЛДИ на рис. 51.

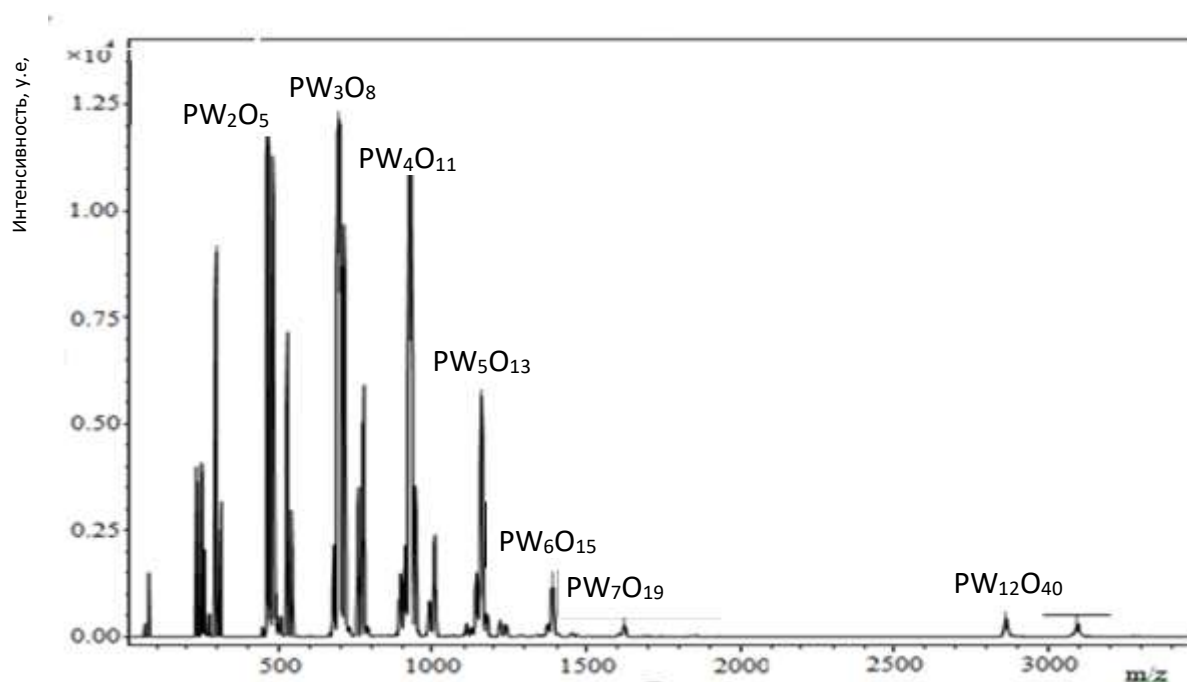


Рисунок 51 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца PW-силикагель^{II}.

Таким образом, при сравнении систем с низким и высоким содержанием металла, можно сделать вывод, что частичное разрушение ГПК в Mo-содержащем катализаторах наблюдается при низком содержании металла, что соответствует литературным данным. В то же время для катализаторов на основе W наблюдается обратная зависимость: при высоком содержании металла частичное разрушение структуры ГПК происходит в большей степени, чем при его низком содержании. Такой необычный ряд устойчивости анионов отличается от данных по термической и гидролитической стабильности ГПК, приведенных в [240] и может быть связан с размером анионов гетерополикислоты, влияющим на их подвижность на поверхности носителя в ходе синтеза. Действительно, объемные анионы W-содержащей кислоты при ее высокой концентрации могут блокировать поры силикагеля и не вступать во взаимодействие с привитым слоем имидазолия. Оставаясь на внешней поверхности, они разрушаются в ходе синтеза под действием растворителя. Это приводит к тому, что в масс-спектрах, которые анализирует только внешнюю поверхность образцов, наблюдаются продукты разложения ГПК, при этом анионы в объеме образца сохраняют свою структуру и, как будет показано ниже, обеспечивают высокую активность в окислении.

Катализаторы CuCl-силохром и FeCl₃- силохром

По данным ХМС-ПАЛДИ в спектре образца CuCl-EtPrImCl-SiO₂ присутствуют сигналы моноядерных CuCl₂, CuCl₃, биядерных Cu₂Cl₃, Cu₂Cl₄, Cu₂Cl₅, триядерных Cu₃Cl₄, Cu₃Cl₅, Cu₃Cl₆ и тетраядерных Cu₄Cl₇ фрагментов (рис. 52).

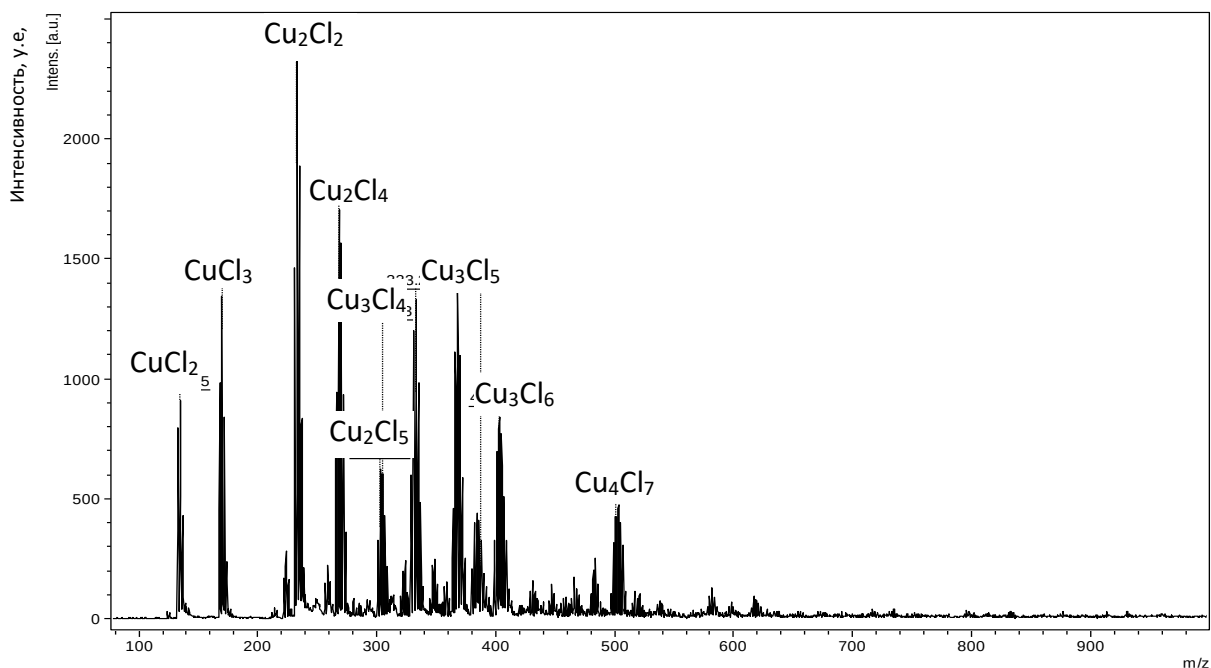


Рисунок 52 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца CuCl-силохром.

В масс-спектре катализатора $\text{FeCl}_3\text{-EtPrImCl-SiO}_2$ присутствуют сигналы мооядерных FeCl_3 , FeCl_4 , биядерных Fe_2Cl_5 , Fe_2Cl_6 и триядерных Fe_3Cl_7 фрагментов (рис. 53). Из данных ПАЛДИ можно сделать вывод о преобладании в составе иммобилизованных имидазольных ИЖ полиядерных хлорокупратных и хлорферратных анионов.

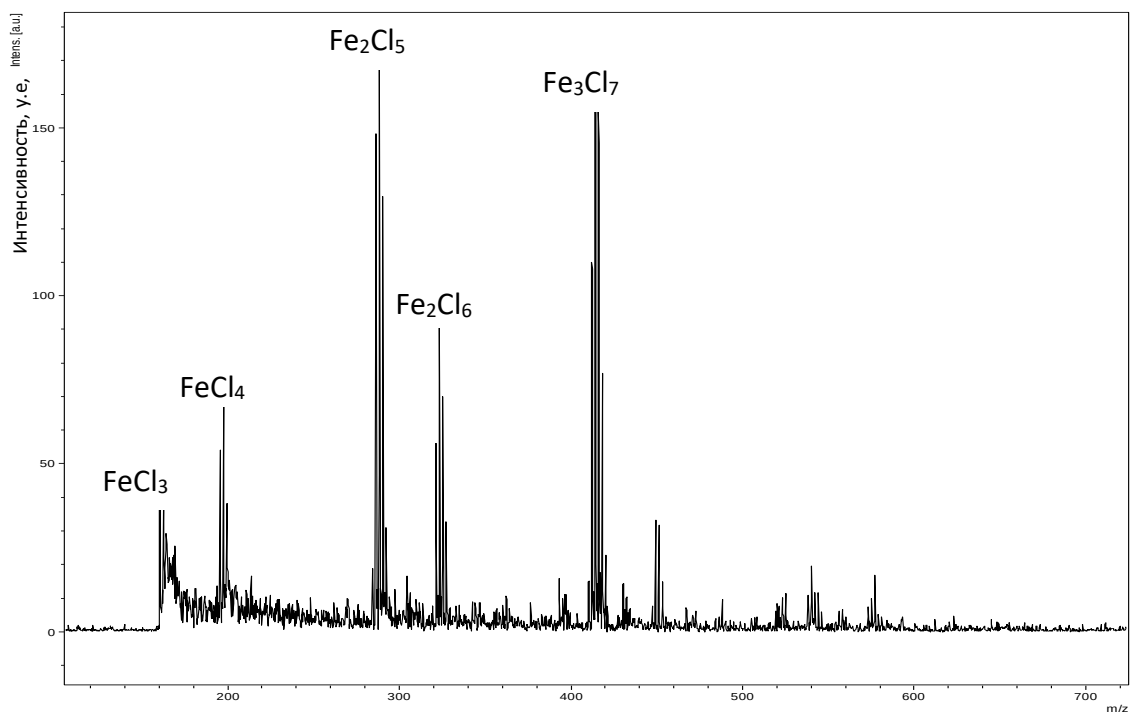


Рисунок 53 - Масс-спектр ПАЛДИ для образца FeCl_3 -силохром.

По данным РФЭС в катализаторах сохранялось исходное валентное состояние металлов: Cu(I) и Fe (III) (рис. 54).

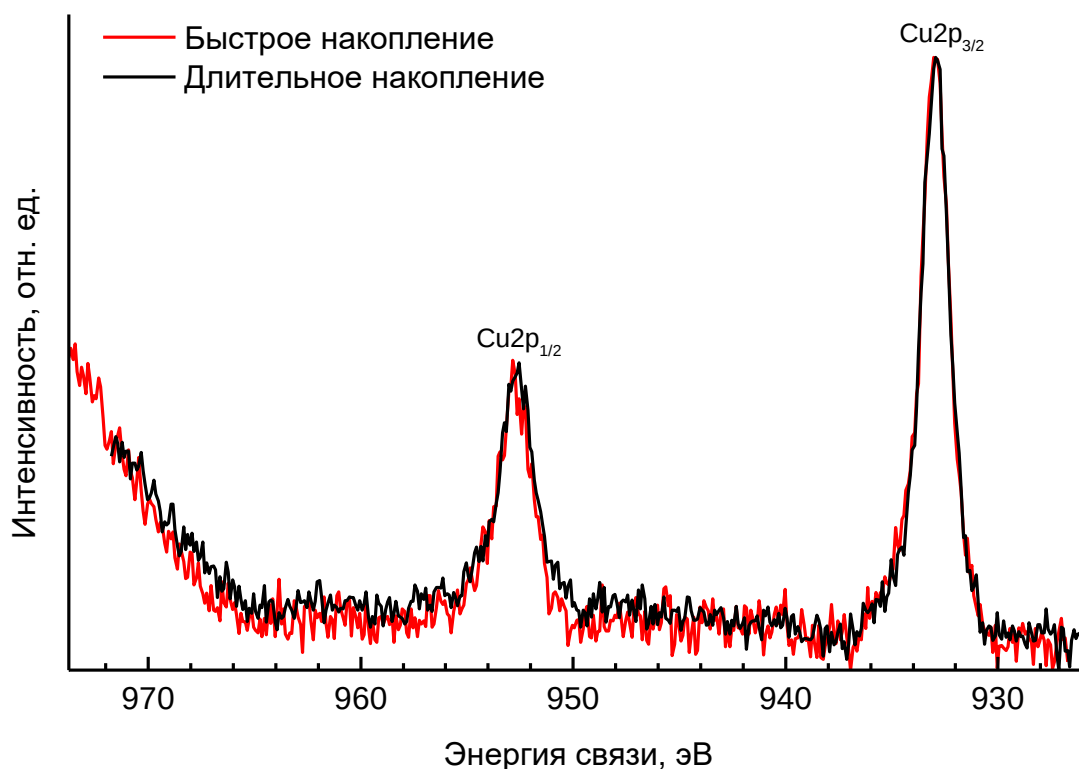


Рисунок 54 - РФЭС спектры образца CuCl-силохром при быстром и длительном накоплении сигнала.

Поскольку в условиях РФЭС экспериментов ионы металлов могут восстанавливаться, была проведена съемка в двух режимах - при длительном и быстром накоплении сигнала сразу после включения рентгеновской пушки и нейтрализатора. Сравнение результатов в случае Cu-содержащего образца показывает, что существенных изменений Cu2p спектра в зависимости от условий анализа не наблюдается, при этом сам спектр является типичным для одновалентной меди, т.к. отсутствуют сателлиты, характерные для двухвалентной меди. Результаты разложения спектров высокого разрешения приведены в табл. 7.

Таблица 7. Состав образца CuCl-силохром по данным РФЭС.

Спектр	Содержание элемента, ат. %	Энергии связи, эВ	Доля, ат. %	Тип связи
$\text{Cu}2p_{3/2}$	0.57	933.0	0.57	Cu^+
O1s	41.04	530.5	0.68	OH^-
		532.5	40.36	O–Si

N1s	3.02	399.3	0.81	NR ₃
		400.4	1.09	N–C=O
		401.5	1.12	NR ₄ ⁺
C1s	37.21	284.8	25.44	C–C
		286.3	8.76	C–N, C–O
		288.6	3.01	N–C=O, O–C=O
Cl2p _{3/2}	0.87	198.2	0.77	Cl [–]
		199.9	0.10	Cl–C
Si2p	17.29	103.3	17.29	Si ⁺ ₄

В аналогичных условиях РФЭС анализа образца FeCl₃-силохром было обнаружено, что происходит заметное изменение формы Fe2p РФЭ спектра (рис. 55): при быстром накоплении сигнала наблюдаемый Fe2p спектр близок к спектру Fe⁺³, а при увеличении времени накопления в спектре появляются линии, характерные для Fe⁺². Таким образом, в условиях РФЭС происходит восстановление ионов железа, которое исходно находится преимущественно в состоянии Fe⁺³.

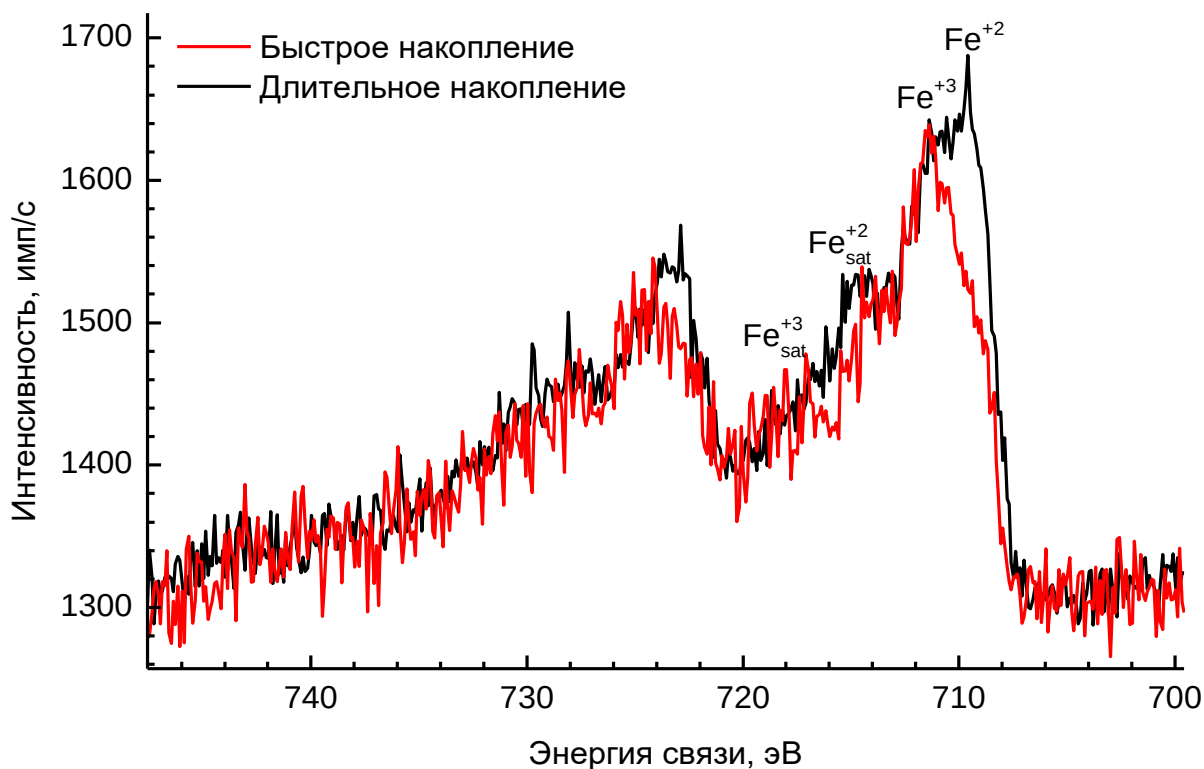


Рисунок 55 - РФЭС спектры образца FeCl₃-силохром при быстром и длительном накоплении сигнала.

Результаты разложения спектров высокого разрешения приведены в табл. 8.

Таблица 8. Состав образца FeCl₃-силохром по данным РФЭС.

Спектр	Содержание элемента, ат. %	Энергии связи, эВ	Доля, ат. %	Тип связи
Fe2p _{3/2}	2.21	709.6	2.21	Fe ⁺³ /Fe ⁺²
O1s	44.52	530.4	0.98	OH ⁻
		532.5	43.54	O-Si
N1s	3.89	401.7	3.89	NR ₄ ⁺
C1s	21.17	284.8	9.02	C-C
		286.5	11.15	C-N, C-O
		288.0	1.00	N-C=O, O-C=O
Cl2p _{3/2}	3.46	198.4	3.46	Cl ⁻
Si2p	24.75	103.3	24.75	Si ⁺⁴

Микрофотография SEM поверхности катализатора CuCl-силохром демонстрирует (рис. 56), что катализатор в основном состоит из зерен размером <100 мкм. Согласно данным ЭДА, медь распределена на поверхности неравномерно. Зерна катализатора содержат 0,8-4,0 ат. % Cu, что хорошо согласуется с данными комплексометрического титрования (1,7 масс. %).

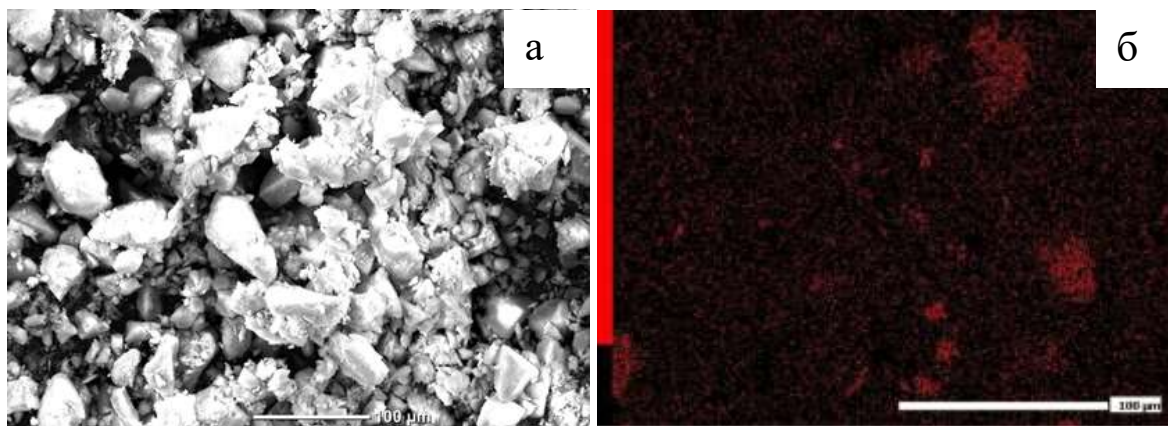


Рисунок 56 - Изображения поверхности образца (а) распределение металла (б) по данным СЭМ-ЭДА образца CuCl-силохром

Катализатор FeCl₃-силохром в основном состоит из зерен размером <50 мкм (рис. 57). Согласно данным ЭДА, поверхность зерен катализатора содержит 0,2-0,4 ат. % Fe, причем железо равномерно распределено по поверхности в отличие от медного катализатора. Поскольку, согласно элементному анализу, содержание железа составляет 1,1 мас. %, то можно предположить, что значительная часть металла находится в порах носителя.

Различное распределение металла в двух фентоновских системах может быть объяснена тем, что FeCl_3 осаждался из раствора ацетонитрила, в котором соль хорошо растворима, и в результате ионы железа равномерно распределялись на наружной и внутренней поверхностях гранул носителя.

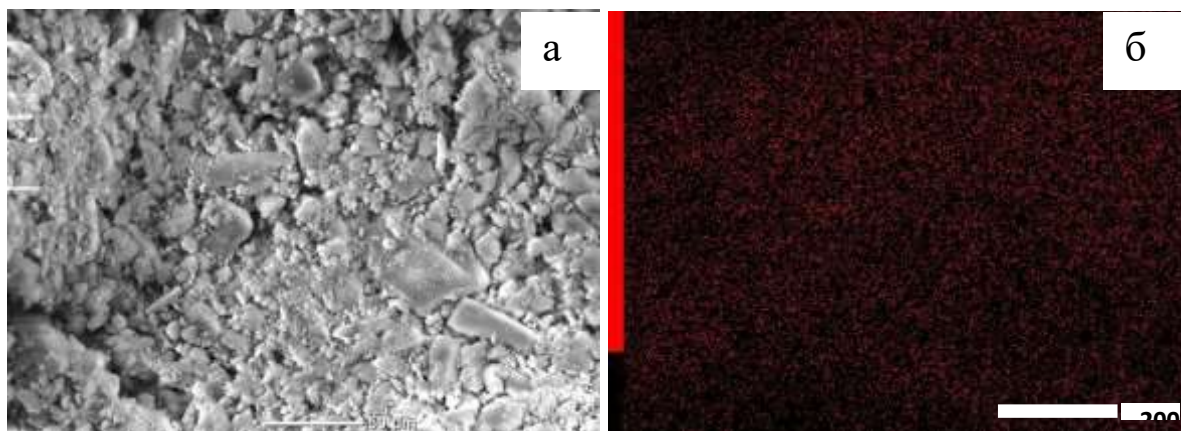


Рисунок 57 - Изображения поверхности образца (а) распределение металла (б) по данным СЭМ-ЭДА образца FeCl_3 -силохром.

В синтезах Cu -содержащих катализаторов для предотвращения окисления меди в качестве растворителя использовали изооктан, в котором CuCl растворима весьма ограниченно, поэтому распределение металла по поверхности существенно отличается от Fe -содержащего образца.

В табл. 9 приведены данные по содержанию металлов, значения среднего диаметра пор и их удельного объема, определенные с помощью методом ВЈН, а также значения удельной поверхности по БЭТ.

Таблица 9. Текстульные характеристики катализаторов CuCl -силохром и FeCl_3 -силохром

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	D_p (нм)	V_p ($\text{см}^3/\text{г}$)	Общее содержание Cu , Fe (масс. %)
Силохром С-120	120	41	1,2	
CuCl	70	39,8	0,79	2,5
FeCl_3	78	37,5	0,78	1,1

Видно, что диаметр пор уменьшается на 1,2 нм в случае CuCl -силохром и 3,5 нм в случае FeCl_3 -силохром, что, по нашему мнению, связано с тем, что ИЖ в случае FeCl_3 -силохром покрывает внутреннюю поверхность пор, а в образце CuCl -силохром из-за низкой растворимости CuCl находится преимущественно на внешней поверхности.

3.2 Каталитические свойства образцов на основе ГПК в окислении модельных систем

3.2.1 Имобилизованные полиоксометаллаты на силохроме

Для определения каталитической активности и стабильности полученных образцов, были проведены испытания в окислении модельных смесей серосодержащих производных. В роли субстратов был выбран тиофен, являющийся наиболее трудноокисляемым серосодержащим производным, ДБТ и МФС.

На (рис. 58), представлены типичные зависимости конверсии от времени различных модельных систем в присутствии катализатора РW-силохром. При сравнении кривых можно сделать вывод, что начальная скорость окисления серосодержащих производных уменьшается в следующем ряду: МФС > ДБТ > Т. Важно отметить, что для кривой окисления тиофена наблюдается запределивание, которое связано с побочной реакцией разложения перекиси водорода.

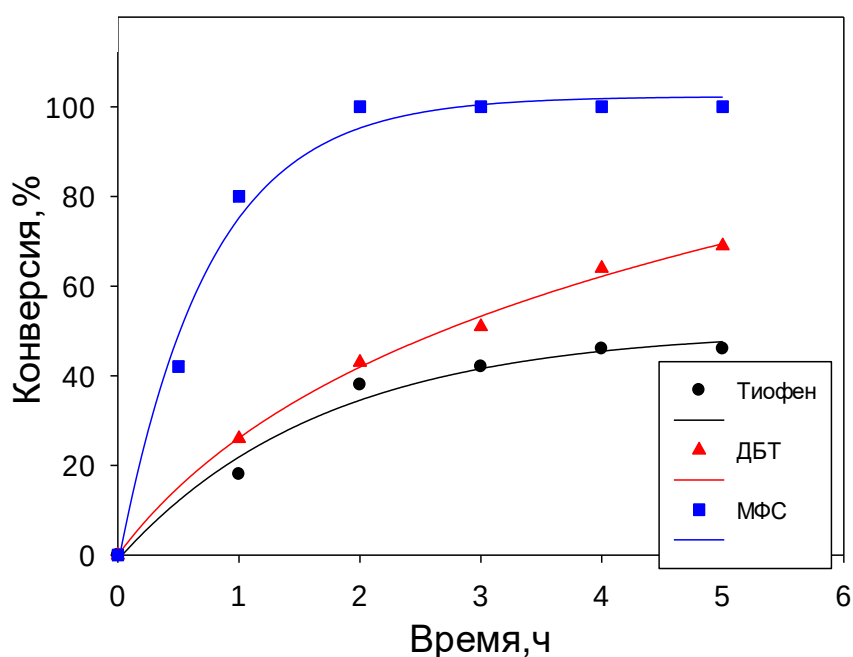


Рисунок 58 - Конверсия модельных субстратов от времени для катализатора РМо-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч

Запределивание кривой окисления тиофена характерно также и для системы РW-силохром (рис. 59). Анализируя аналогичные зависимости для катализатора РW-силохром, можно заметить, что порядок активности субстратов, также как и в случае РМо-катализатора, соответствует литературным данным для полиоксометаллатов [257-258].

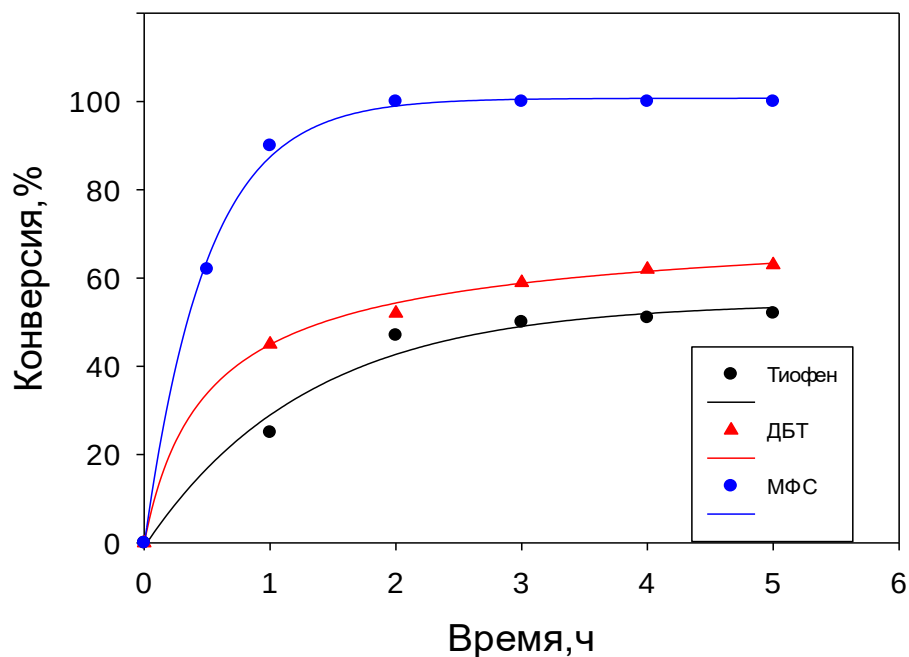


Рисунок 59 - Конверсия модельных субстратов от времени для катализатора РW-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч

На рис. 60 приведены данные о влиянии загрузки катализатора на конверсию различных субстратов. Конверсия тиофена при максимальной загрузке катализатора составила 46 % для системы РМо-силохром. При этом конверсия линейно росла с увеличением массы катализатора. В окислении модельной смеси ДБТ влияние массы катализатора сказывалось лишь в интервале 0,02 – 0,04 г, ее дальнейшее увеличение практически не влияло на конверсию субстрата, максимальная конверсия которого составила 69%. Стоит отметить, что в окислении модельной смеси МФС конверсия составила 100% уже за первый час реакции даже при минимальной загрузке катализатора.

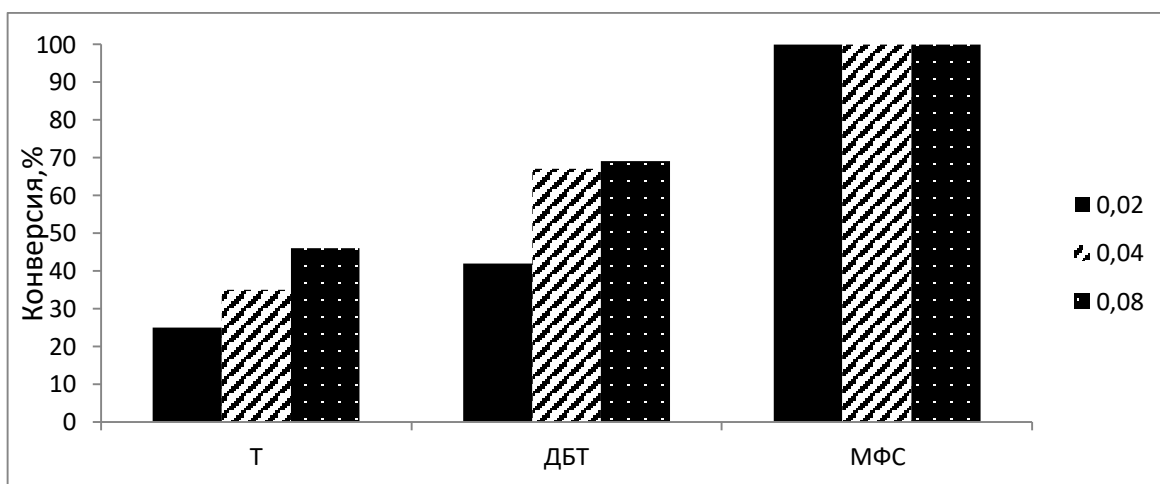


Рисунок 60 - Влияние загрузки (г) катализатора на конверсию субстратов на катализаторе РМо-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,02 - 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч.

Наилучший результат в окислении тиофена на носителе силохром была достигнута для системы РW-силохром (рис. 61). Конверсия тиофена при максимальной загрузке катализатора составила 52%, тогда как для ДБТ конверсия была ниже, чем для системы РМо-силохром и составила 63%. В окислении МФС системы показала себя аналогично, и за первый час реакции конверсия составила 100%.

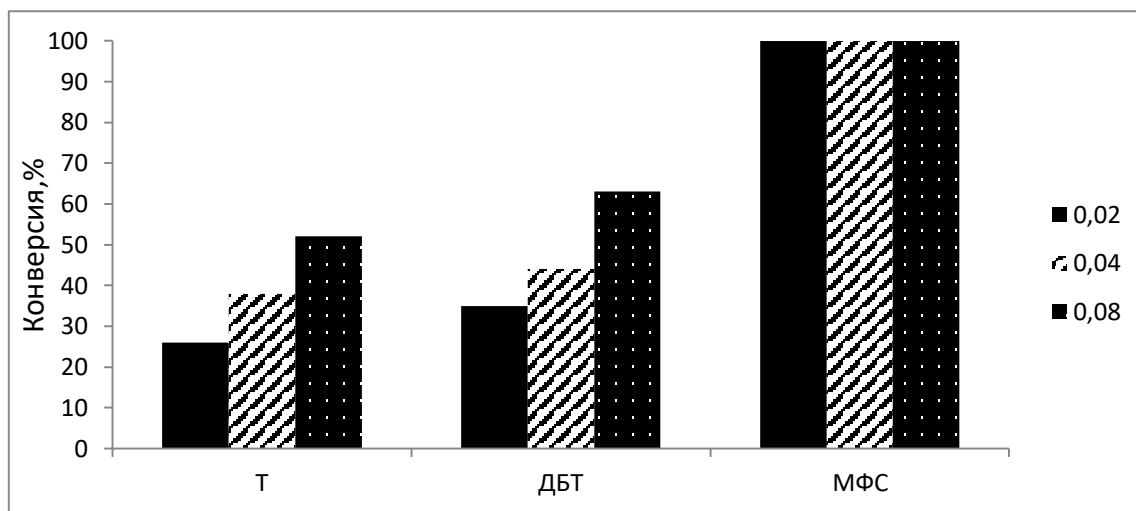


Рисунок 61 - Влияние загрузки (г) катализатора на конверсию субстратов на катализаторе РW-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,02 - 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч.

Как известно, в реакциях обессеривания с участием каталитических систем на основе оксометаллатов важную роль играет окислитель – H_2O_2 , поскольку эта реакция проходит с образованием пероксокомплексов. Данные по влиянию количества окислителя на конверсию серосодержащих производных для катализаторов РМо-силохром и РW-силохром приведены на рис. 62 и рис. 63. Как видно из диаграмм, для системы РМо-силохром с увеличением объема перекиси водорода конверсия тиофена растет практически линейно.

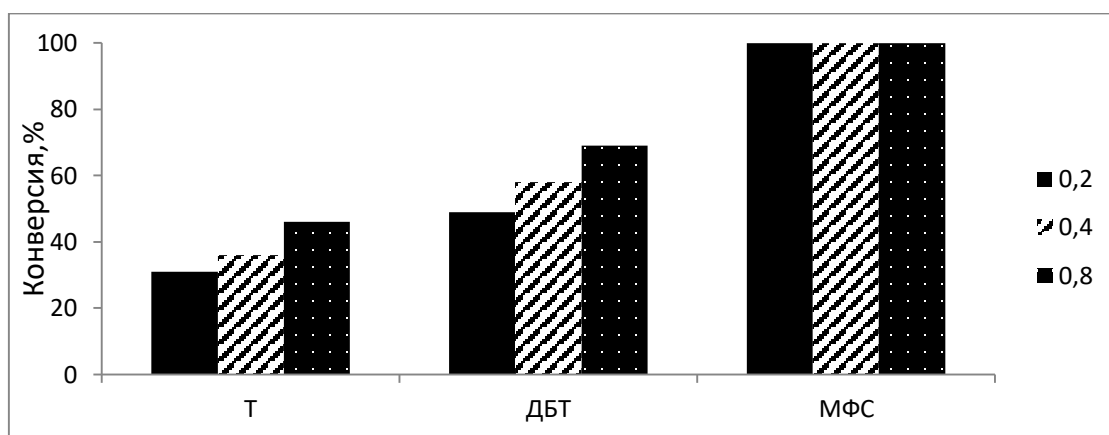


Рисунок 62 - Влияние загрузки (мл) H_2O_2 на конверсию субстратов на катализаторе РМо-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2-0,8$ мл, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 5$ ч.

Для катализатора РW-силохром зависимость была аналогичной и максимальной конверсии удалось достичь при максимальном объеме перекиси водорода. Стоит отметить, что конверсия МФС для обеих систем составила 100 % даже при небольших объемах перекиси, что очевидно связано с тем, что реакция полностью протекает уже за первый час реакции, и окислитель за это время полностью не успевает израсходоваться на побочную реакцию разложения.

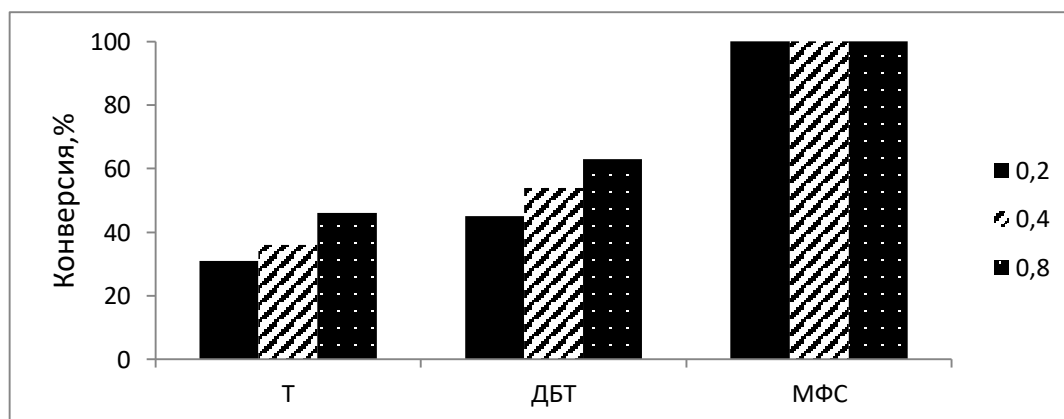


Рисунок 63 - Влияние загрузки (мл) H_2O_2 на конверсию субстратов на катализаторе РW-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2-0,8$ мл, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 5$ ч

Для увеличения конверсии субстрата в литературе известен прием дробной загрузки окислителя [211,243-245]. Данные по дробной загрузке перекиси были получены на примере системы РМо-силохром. Как видно из (рис. 64) использованием данного приема удалось повысить конверсию тιοфена всего на 4 %.

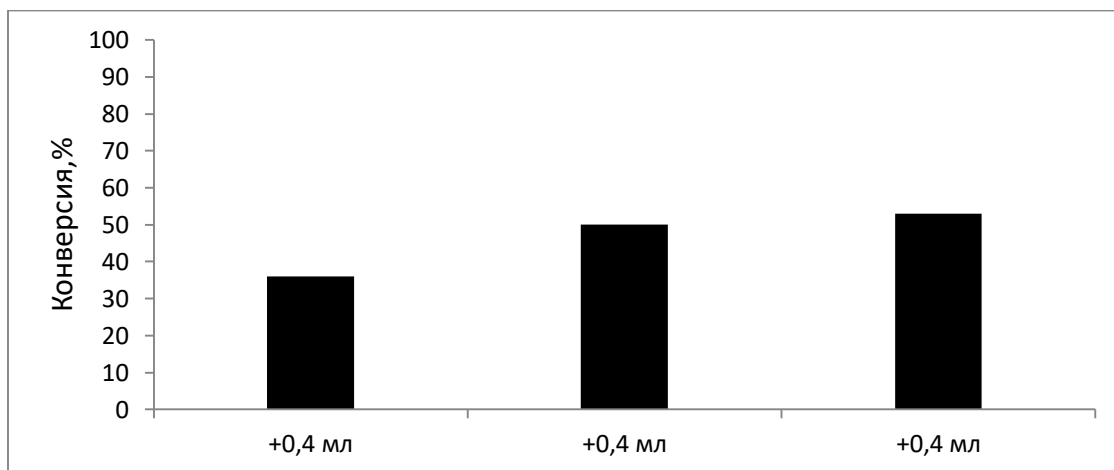


Рисунок 64 – Влияние последовательного добавления H₂O₂ на конверсию тиафена на катализаторе РМо-силохром

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ ч

Из температурной зависимости, приведенной на (рис. 65), видно, что для обеих систем наблюдается температурный оптимум. Такая зависимость характерна для полиоксометаллатов и связана с тем, что при низких температурах окисление субстрата протекает с недостаточной скоростью, а при высоких температурах ускоряется процесс разложения пероксида водорода.

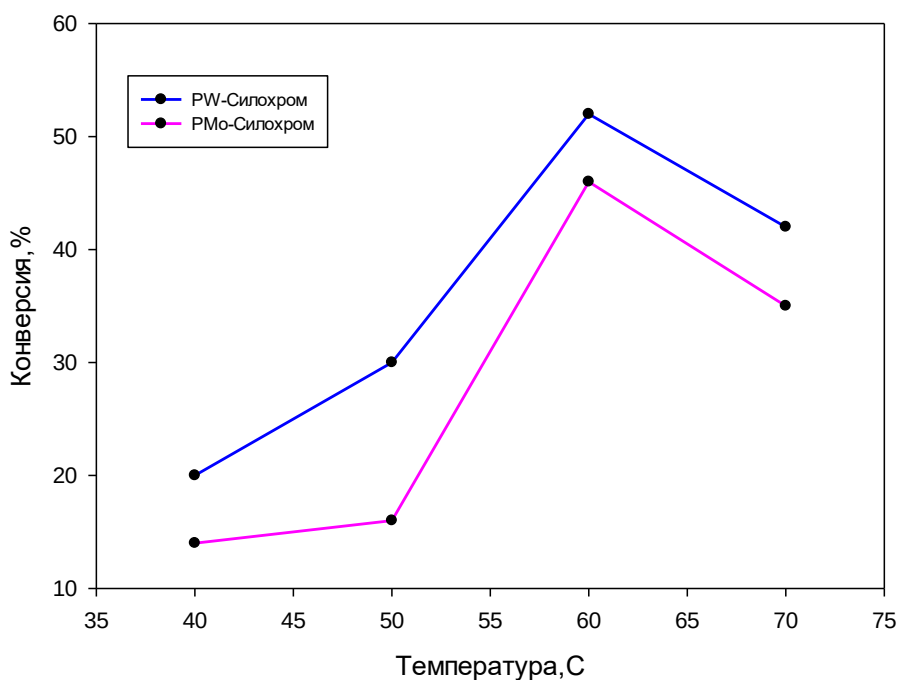


Рисунок 65 - Зависимость конверсии тиафена от температуры реакции для катализаторов на носителе силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ ч

На (рис. 66) приведены данные по стабильности катализаторов в 5 последовательных циклах окисления тиафена. Из диаграммы видно, что обе системы не теряют активности, кроме того, ко второму циклу катализаторы немного разрабатываются, что характерно для полиоксометаллатных систем данного типа [246].

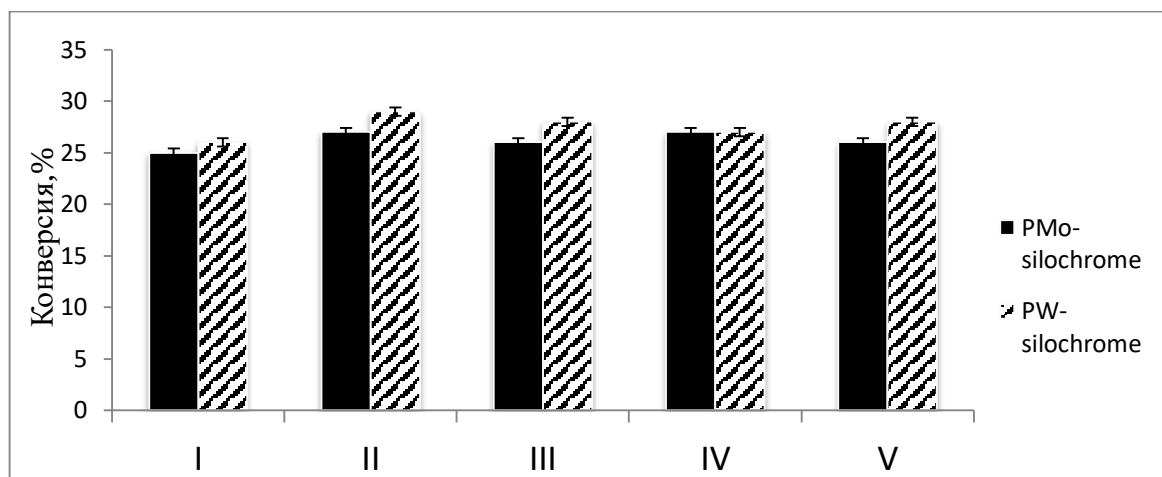


Рисунок 66 - Конверсия тиафена в пяти последовательных циклах окисления на катализаторах PW –силохром и РМо- силохром.

Условия реакции 0,02, г кат + 0,8 мл перекиси при 60 °C, 3 часа

Аналогичные эксперименты были проведены и на примере другого модельного субстрата – тианизолола. (рис. 67).

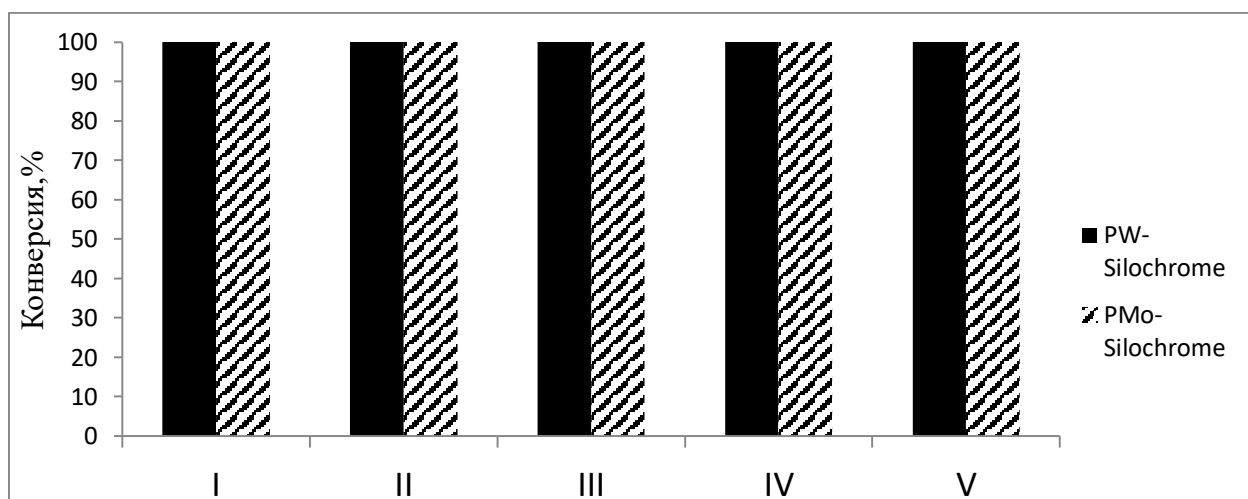


Рисунок 67 - Конверсия МФС в пяти последовательных циклах окисления на катализаторах PW –силохром и РМо- силохром.

Условия реакции 0,02, г кат + 0,8 мл перекиси при 60 °C, 3 часа.

Как видно из диаграммы (рис. 67), в 5 последовательных циклах все катализаторы показали 100 % конверсию субстрата уже в первый час реакции.

3.2.2 Имобилизованные полиоксометаллаты на силикагеле

На рис. 68 и 69 приведены типичные зависимости конверсии субстратов от времени для полиоксометаллатных катализаторов на силикагеле. Как и в случае катализаторов на носителе силохром, начальная скорость окисления ДБТ оказалась выше, чем для тиюфена.

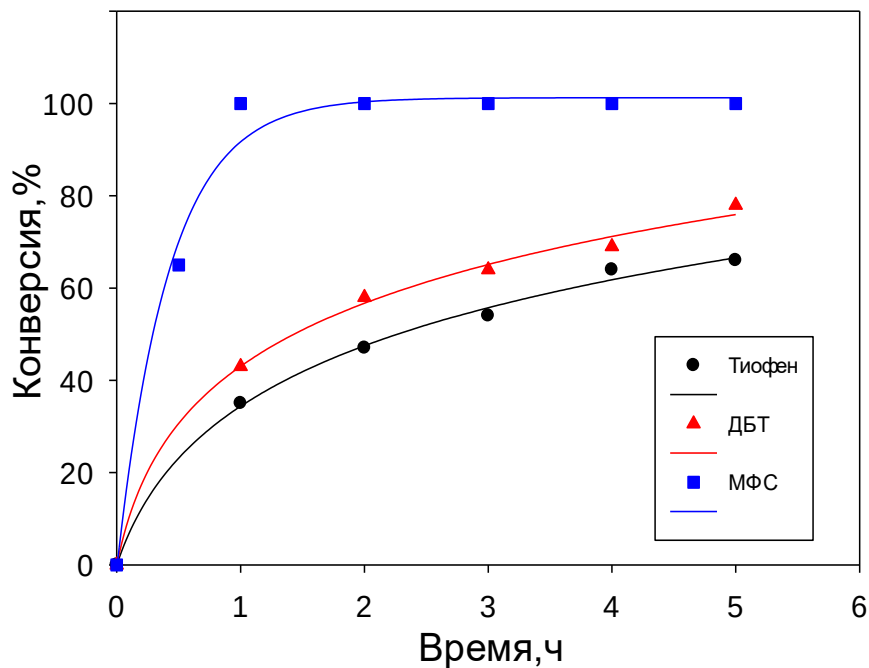


Рисунок 68 — Конверсия модельных субстратов от времени для катализатора РМо-силикагель.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч

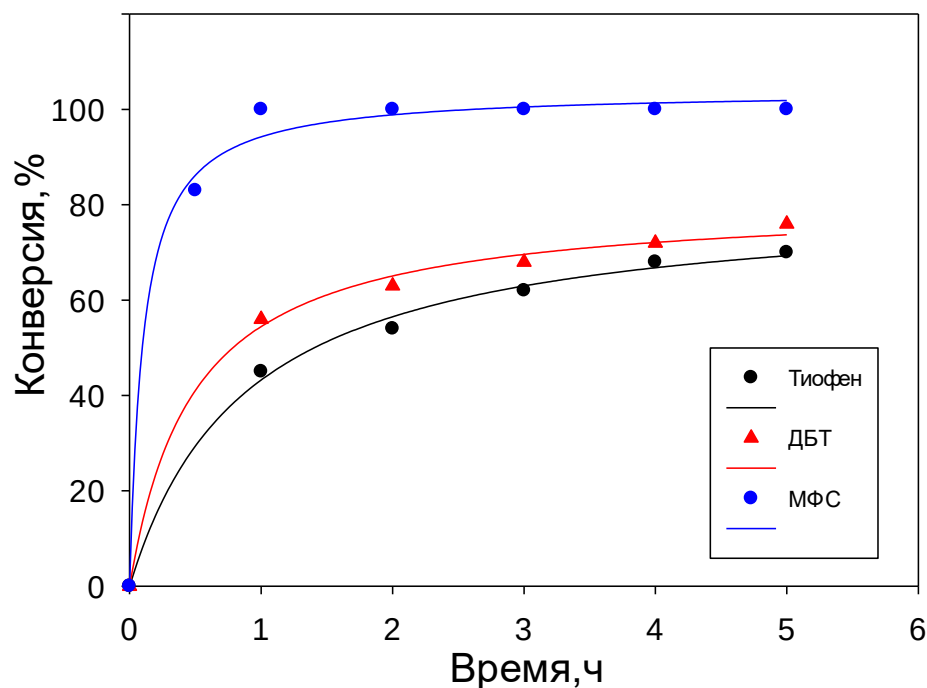


Рисунок 69 - Конверсия модельных субстратов от времени для катализатора PW-силикагель.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч

Для обеих систем окисление МФС достигает максимальной конверсии уже за первый час реакции. Максимальная конверсия тиофена и ДБТ, достигнутая на катализаторах на силикагеле, выше, чем для аналогичных систем на носителе силохром. Для катализатора РМо-силикагель в окислении тиофена конверсия составила 69, % а для ДБТ -78% (рис. 70).

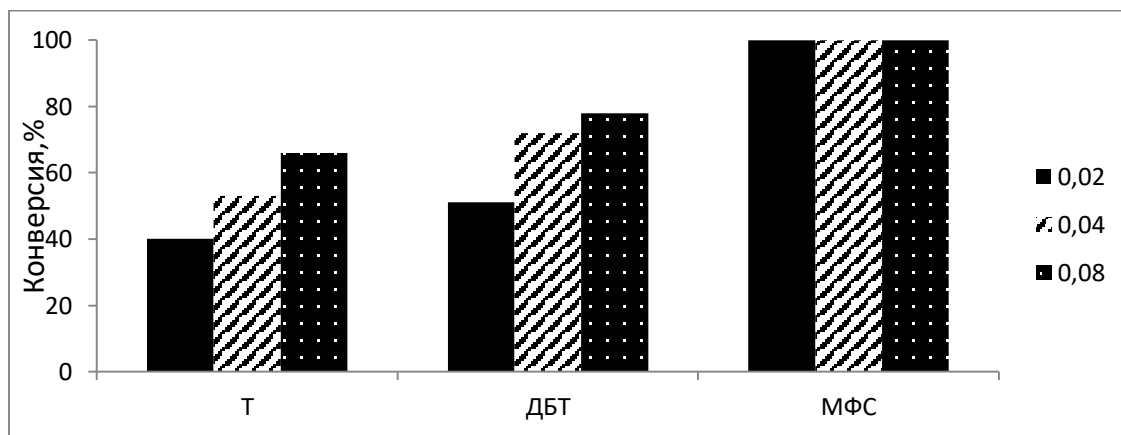


Рисунок 70 - Влияние загрузки катализатора РМо-силикагель на конверсию модельных субстратов.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,02 - 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч

Конверсия тиафена в случае катализатора РW-силикагель (рис. 71) выше, чем для катализатора РМо-силикагель и составила 70%, тогда как в окислении ДБТ данный катализатор оказался менее активным, и конверсия составила 76%. Стоит отметить, что данная закономерность была характерна и для систем на силохроме, где W-содержащая система была более активна в окислении тиафена, а молибденсодержащая - в окислении ДБТ. Также системы были активны в окислении МФС, и его конверсия составила 100%.

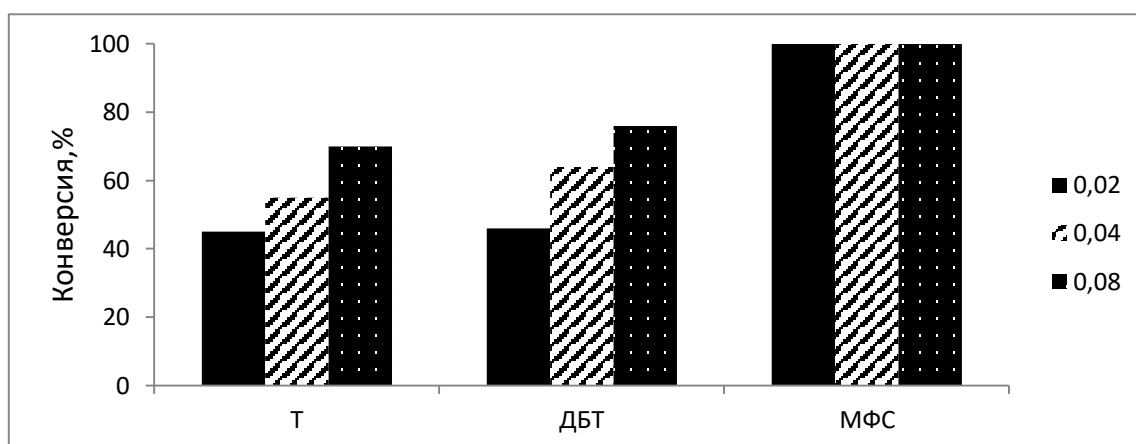


Рисунок 71 - Влияние загрузки катализатора РW-силикагель на конверсию модельных субстратов.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,02 - 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч

Изменение объема пероксида водорода оказывало значительное влияние и на конверсию тиафена, и на конверсию ДБТ для катализатора РМо-силикагель во всем интервале концентраций. Наилучшие результаты в окислении тиафена и ДБТ были получены при избытке перекиси $H_2O_2:S$ 20:1 (рис. 72).

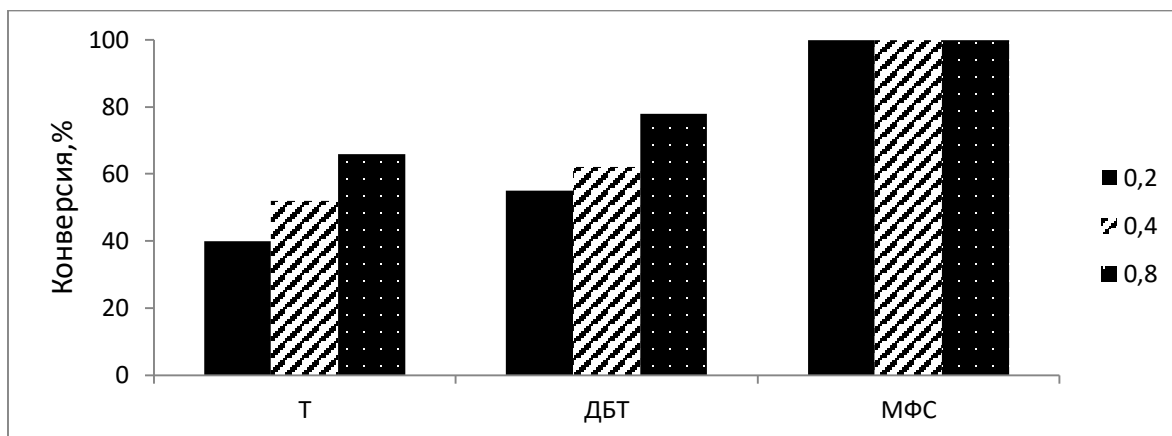


Рисунок 72 - Влияние объема (мл) H_2O_2 на конверсию модельных субстратов на катализаторе РМо-силикагель.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2-0,8$ мл, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 5$ ч.

Зависимость конверсии Т и ДБТ от объема окислителя в случае катализатора РW-силикагель была схожей (рис. 73). Окисление МФС для двух систем даже при малых объемах окислителя протекало с максимальной конверсией.

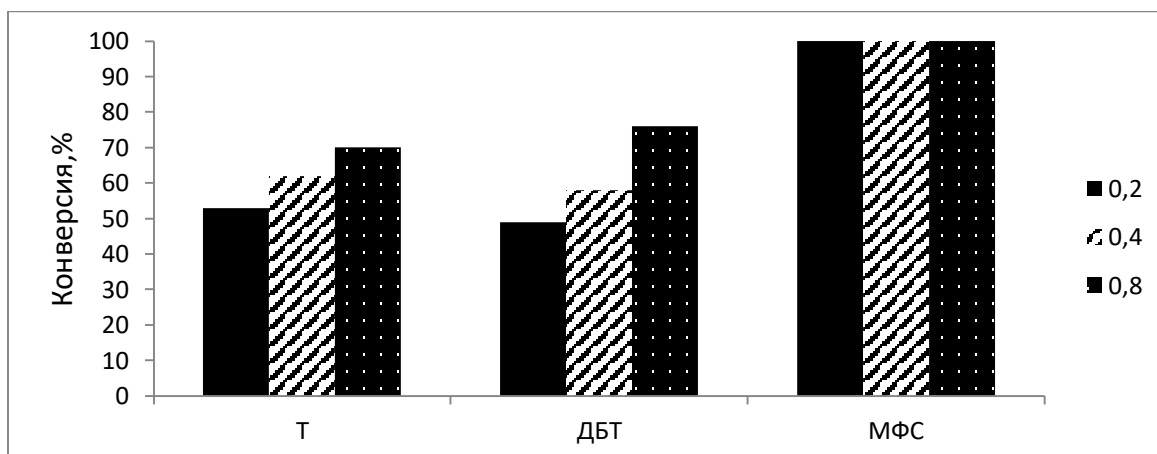


Рисунок 73 - Влияние объема (мл) H_2O_2 на конверсию модельных субстратов на катализаторе РW-силикагель.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2-0,8$ мл, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 5$ ч.

При последовательной загрузке окислителя (рис. 74) конверсию тиафена удалось повысить, и максимальная конверсия составила 72%.

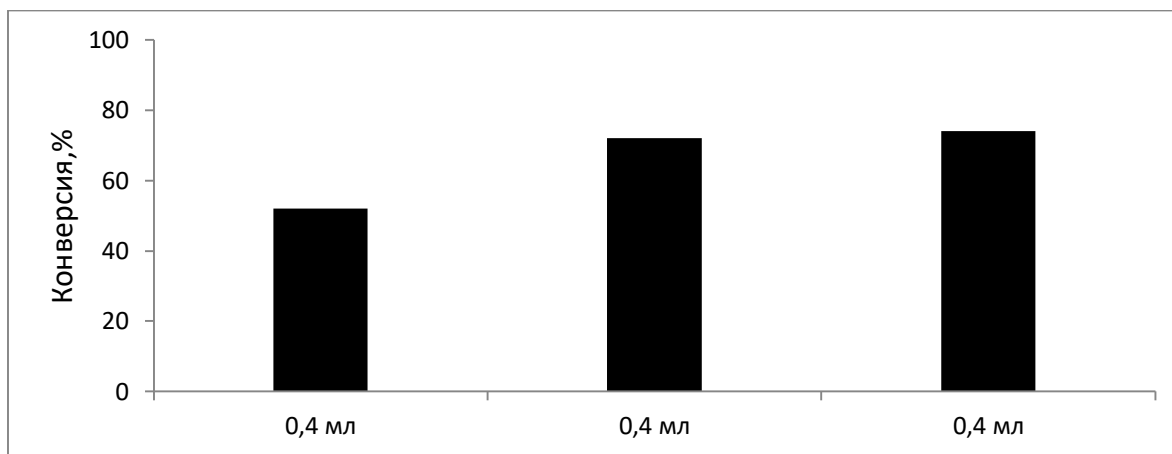


Рисунок 74 - Последовательное добавление H₂O₂ на примере катализатора РМо-силикагель
 Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $T = 60^{\circ}C$, $t = 5$ ч

Для температурной зависимости (рис. 75) активности катализаторов на силикагеле наблюдается температурный оптимум, как и в случае катализаторов на силохроме. Максимальная конверсия наблюдалась при температуре 60 °С. Такая зависимость характерна для полиоксометаллатов и связана с конкуренцией двух процессов: окисления субстрата и разложения пероксида.

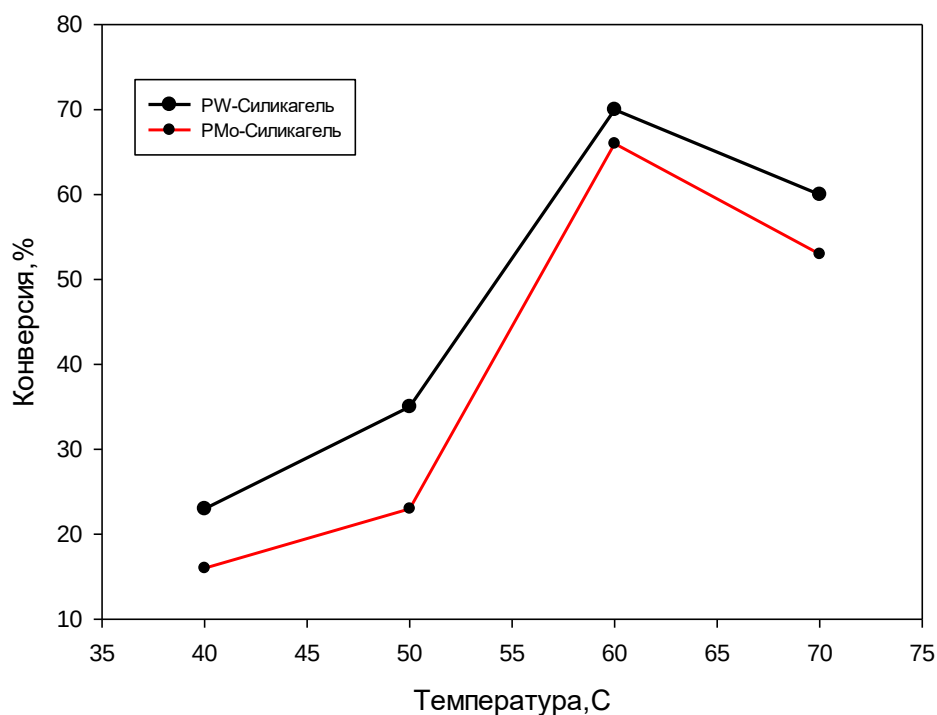


Рисунок 75 - Зависимость конверсии тиюфена от температуры для катализаторов на силикагеле.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $T = 60^{\circ}C$, $t = 5$ ч

Из данных по стабильности катализаторов, представленных на (рис. 76) следует, что, как и в случае силохрома наблюдается некоторое разрабатывание катализатора ко второму циклу, характерное для ПОМ систем. Системы были стабильны в окисления тиафена, а конверсия МФС (рис. 77) не менялась и была максимальной в пяти последовательных циклах окисления.

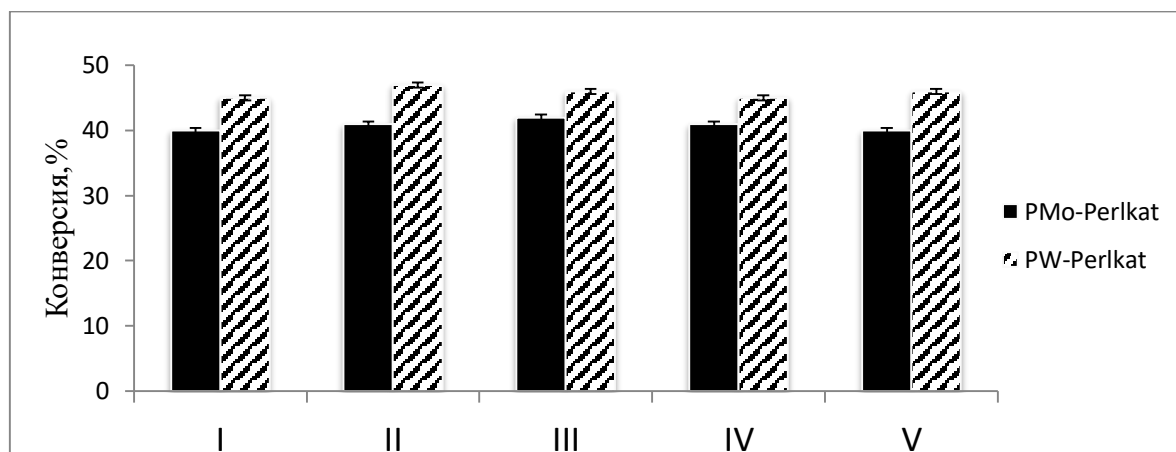


Рисунок 76 – Конверсия тиафена в пяти последовательных циклах на катализаторах РМо – силикагель и РW- силикагель.

Условия реакции 0,02, г кат + 0,8 мл перекиси при 60 °С, 3 часа.

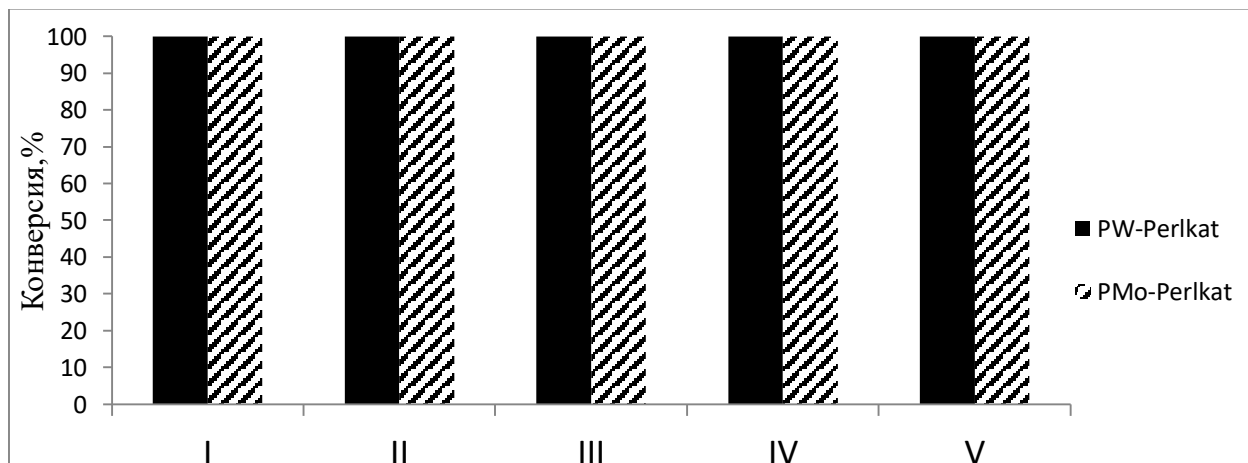


Рисунок 77 - Конверсия МФС в пяти последовательных циклах на катализаторах РМо – силикагель и РW- силикагель.

Условия реакции 0,02, г кат + 0,8 мл перекиси при 60 °С, 3 часа.

Вместе с тем, следует отметить, что для катализаторов на силикагеле характерно меньшее колебание значений конверсии от цикла к циклу, что в целом характеризует их как более стабильные по сравнению с образцами на силохроме.

3.2.3. Влияние концентрации активной фазы на каталитическую активность и стабильность оксометаллатных систем на силикагеле

С целью анализа влияния концентрации ПОМ на поверхности и соотношения органической и неорганической компонент иммобилизованной композиции были проведены каталитические испытания по окислению модельной смеси тиюфена для систем РМо –силикагель^{II} и РW –силикагель^{II}. Как видно из табл. 10, отличие в концентрации ГПК на поверхности катализаторов не оказывает значительного влияния на каталитическую активность: увеличение концентрация ГПК в Мо-содержащем катализаторе примерно в 6,5 раз приводит к росту конверсии тиюфена на 15%, а для W-содержащего катализатора увеличение содержания активной фазы примерно в 2 раза увеличивает этот показатель на 20%.

Таблица 10. Влияние соотношения Im:ГПК на каталитическую активность полиоксометаллатных катализаторов на силикагеле.

Катализатор	%, Me	Конверсия тиюфена, %	Im:ГПК
РМо –силикагель	28.9	52	1:1
РW–силикагель	24.1	62	2.6:1
РМо –силикагель ^{II}	4.5	45	6.6:1
РW –силикагель ^{II}	12	51	4.8:1

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,4$ мл, $T = 60^\circ C$, $t = 5$ ч.

Данная закономерность, вероятно, связана с тем, что при высокой концентрации КПК на поверхности, особенно в случае катализаторов РW–силикагель, происходит разрушение ее анионов и образование оксидов и металлатов, обладающих меньшей активностью [211]. При этом для систем с низким содержанием активной фазы удалось заметно повысить конверсию тиюфена путем последовательного добавления перекиси водорода. Для катализатора Мо-содержащей системы разница в конверсии тиюфена между полной и дробной загрузкой окислителя составила 20 %, а для W-содержащей системы – 13% (рис. 78).

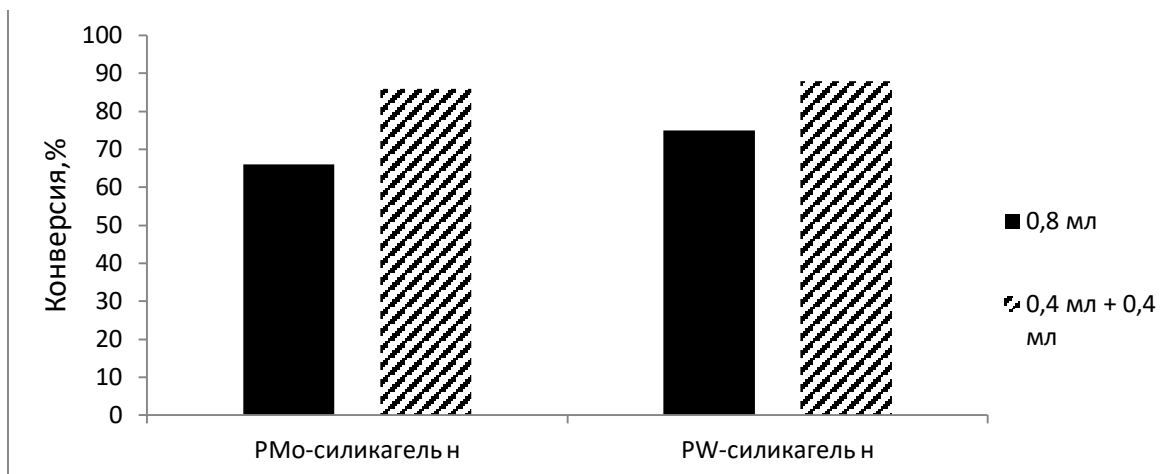


Рисунок 78 - Конверсия тиофена при последовательном добавлении H_2O_2 для катализаторов на силикагеле с низкой концентрацией ГПК.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 3ч + 3ч$

Данные по стабильности систем приведены на (рис. 79). Испытания показали, что для катализаторов характерна разработка на втором цикле окисления тиофена.

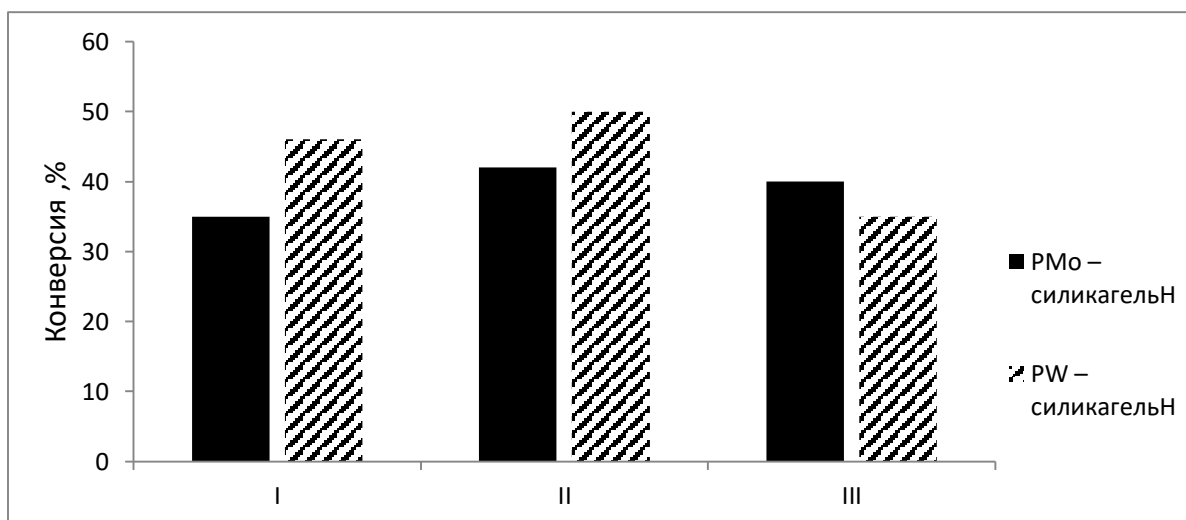


Рисунок 79 - Конверсия тиофена в пяти последовательных циклах на катализаторах РW – силохром^н и РМо- силохром^н.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2$ мл, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 3ч$

Однако важно отметить, что после второго цикла для W-содержащей системы происходит заметное снижение активности и конверсия к 3 циклу снижается на 11%. Из сравнения со стабильностью аналогичных катализаторов с высоким содержанием активной фазы следует, что его уменьшение приводит к значительному понижению стабильности катализатора.

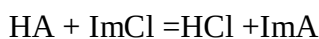
3.2.4. Влияние природы носителя на состав, физико-химические характеристики и активность катализаторов на основе ГПК

В табл. 11 представлены данные по составу полиоксометаллатных катализаторов, их кислотности и активности в окислении тиафена. Из их анализа следует, что содержание металлов в объеме образцов (по данным РФЛА) превышает их содержание на внешней поверхности (СЭМ-ЭДА), при этом концентрация Мо выше, чем концентрация W. Таким образом, гетерополианионы располагаются преимущественно на внутренней поверхности гетерогенного катализатора, при этом мольная концентрация уменьшается при увеличении размера аниона ГПК.

Таблица 11. Состав, кислотность и активность в окислении тиафена катализаторов на основе ГПК.

Катализатор	Me (%)	Me (масс./ат %) СЭМ-ЭДА	Im:HPA	Кислотность, мкмоль NH ₃ /г	TOF в окислении тиафена, ч ⁻¹
Силикагель		-		20	
PМо-силикагель	28,9	16,5/3.23	1:1	240	48
PW-силикагель	24,1	15,9/1.65	2,6:1	53	99
Силохром				13	
PМо-Силохром	22,9	18,2/2.30	3,2:1	144	42
PW- Силохром	22,4	16,5/1.57	6,3:1	45	83

Анализируя данные по кислотности катализаторов, можно заметить, что эта величина для Мо-катализаторов выше, чем для соответствующих W-катализаторов, что вероятно связано с различной способностью ГПК вступать в реакцию замещения. Как известно из литературы [232], HPW является более сильной кислотой по сравнению с HPMo, и по этой причине эффективнее вступает в обменную реакцию с хлоридом этилимидазолия:



Как следует из анализа данных табл. 11, более глубокое замещение в случае HPW приводит к увеличению мольного соотношения Im:HPA и понижению кислотности образца. Причем на силохроме соотношение Im:HPA максимально, а кислотность минимальная среди всех исследованных образцов. Уменьшение указанного соотношения в случае катализатора PW-силикагель приводит к повышению кислотности. В случае Мо – производных более низкое значение Im:HPA на обоих носителях и существенно более высокая кислотность образцов свидетельствует о том, что замещение происходит лишь частично и в системе присутствует избыточное количество несвязанной кислоты.

Результаты показывают, что в окислении тиафена более эффективны катализаторы на силикагеле, что можно связать с его высокой удельной поверхностью. [247] При сравнительном анализе образцов с одинаковым составом активной фазы на разных носителях следует отметить, что их активность коррелирует с кислотностью. Так, для пары PW- Силохром и PW- силикагель наблюдается как повышение кислотность с 45 до 53 мкмоль/г, так и повышение TOF с 83 до 99 ч⁻¹. Полученное максимальное значение TOF 98 ч⁻¹ для катализатора PW - силикагель превышает данные, полученные в литературе [248].

3.2.5. Окислительное обессеривание нефтяного сырья в присутствии полиоксометаллатных катализаторов

Результаты испытаний по окислению нефтяного сырья приведены в табл. 12 [211]. В качестве объекта исследования была выбрана дизельная фракция с исходным содержанием 1080 ppm. Наилучшие результаты в окислении дизельной фракции были получены для катализаторов PW- силикагель и PW- силохром, где после второго цикла окисления остаточное содержание серы удалось снизить до 7 и 8 ppm соответственно.

Таблица 12. Остаточное содержание серосодержащих производных в нефтяном сырье.

Катализатор	Остаточное содержание (ppm)/ степень удаления серы (%).	
	I цикл	II цикл
РМо-силохром	97/ 91	46/96
PW-силохром	172/ 84	8/99
РМо-силикагель		23/98
PW- силикагель		7/99

Сырье - Дизельная фракция с исходным содержанием серы 1080 ppm, 20 мл

Условия реакции 0,4 г кат + 0,4 мл H₂O₂, 70 °C, 2 цикла по 3 часа

В табл.13 приведено сравнение результатов, полученных при удалении серы из дизельного топлива, с литературными данными. Можно заметить, что катализаторы проявляют достаточно высокую эффективность при очистке от серы реальных объектов.

Таблица 13. Сравнение эффективности катализатора PW- силикагель с литературными данными

Начальное содержание серы, ppm	Конечное содержание серы, ppm	Катализатор	Литературные данные
1080	7	PW- силикагель	
6000	30	[C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃] ₄ [H ₂ NaPW ₁₀ O ₃₆]	[249]
746	181,2	[Omim][HSO ₄]/Silica-Gel	[250]
1335	92	PW ₁₁ @TMA-SBA-15	[241]
2300	460	PMo ₁₂ @MOF	[252]
827	16	HPW/MWW-10	[253]

3.3. Каталитические свойства образцов на основе хлоридных комплексов железа и меди (фентоновских систем) в окислении модельных субстратов

3.3.1 Катализатор на основе CuCl

На (рис. 80), представлены типичные зависимости конверсии модельных субстратов от времени для катализатора на основе CuCl. Из их анализа следует, что в окислении тιοфена не наблюдается полное запределение кривой, которое наблюдали в случае ПОМ катализаторов.

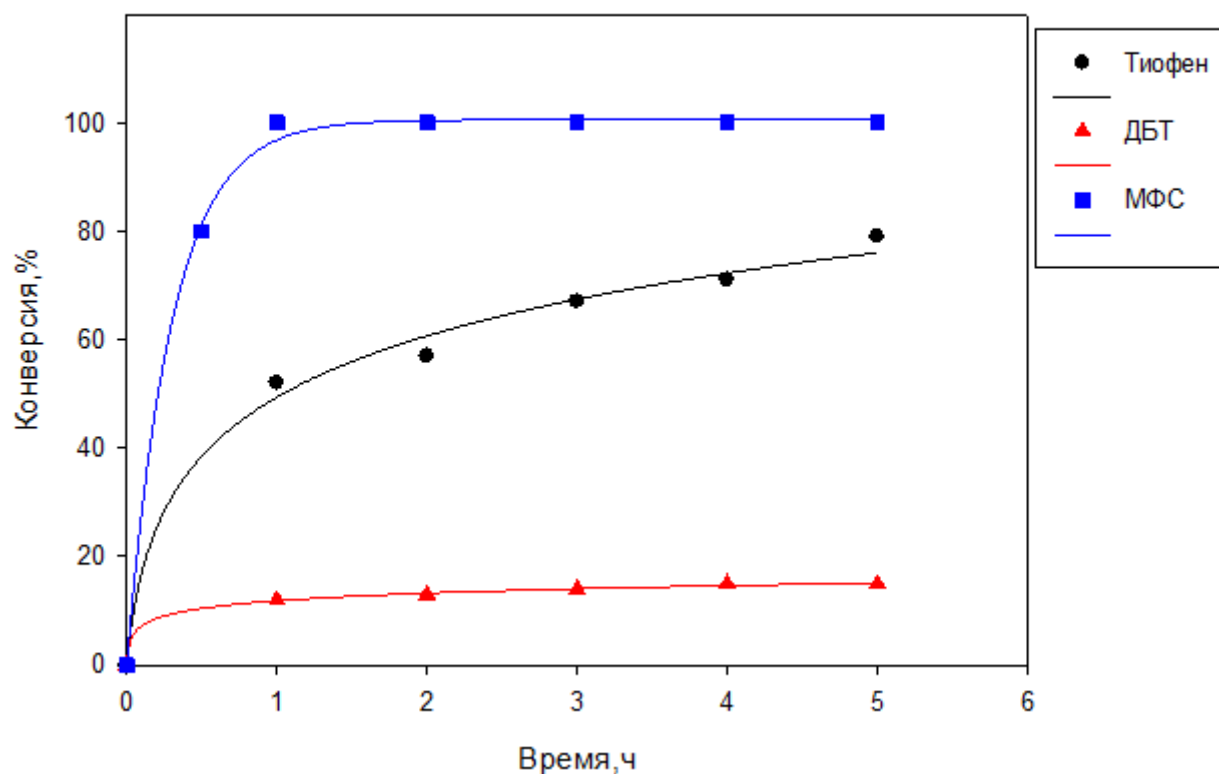


Рисунок 80 - Конверсия модельных субстратов от времени для катализатора CuCl-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 70^\circ C$, $t = 5$ ч

Кроме того, медьсодержащие катализаторы оказались активнее ПОМ систем в окислении тиофена (рис. 81). Однако в окислении ДБТ фентоновские системы не проявили значительной активности, что, по нашему мнению, связано с различием в механизмах действия двух систем (см. раздел 3.4). Для Cu-содержащей системы максимальная конверсия в окислении тиофена составила 79%, а МФС -100%. При этом стоит отметить, что даже при минимальной загрузке катализатора конверсия тиофена и МФС оставалась высокой.

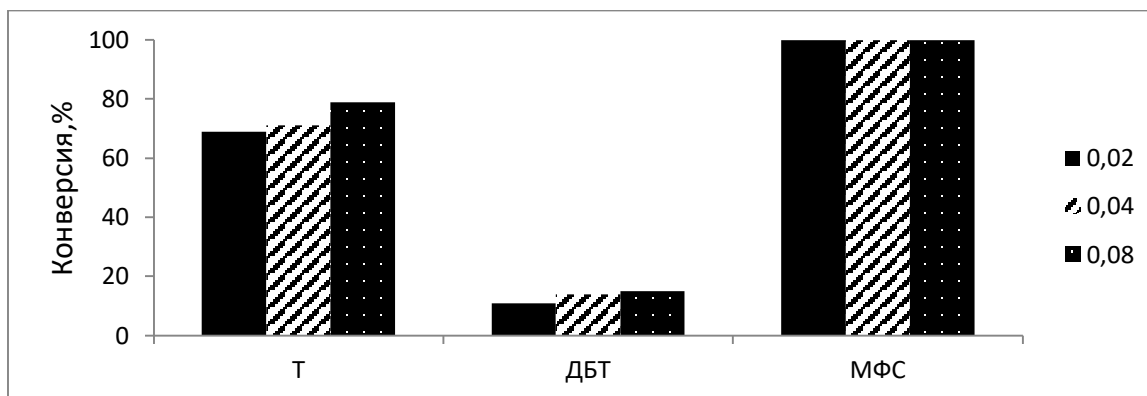


Рисунок 81 - Влияние загрузки (г) катализатора CuCl-силохром на конверсию модельных субстратов.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,02 - 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 70^\circ C$, $t = 5$ ч.

Изменение объема окислителя оказало значительное влияние только в окислении тиюфена. При минимальном объеме окислителя конверсия тиюфена составила 52% (рис. 82).

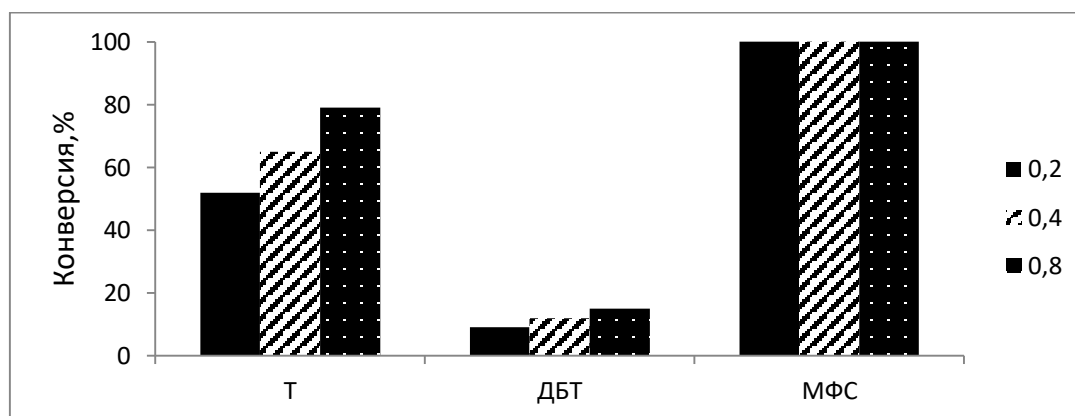


Рисунок 82 - Влияние объема H_2O_2 на конверсию модельных субстратов на катализаторе CuCl-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,2 - 0,8$ мл, $T = 70^\circ C$, $t = 5$ ч.

Испытания по дробной загрузке окислителя показали, такой подход в случае фентоновских систем оказывает более заметное влияние на конверсию тиюфена (рис. 83), чем для ПОМ катализаторов. Как видно из рис. 82, для катализатора CuCl-силохром при последовательном добавлении перекиси водорода максимальная конверсия составила 99%.

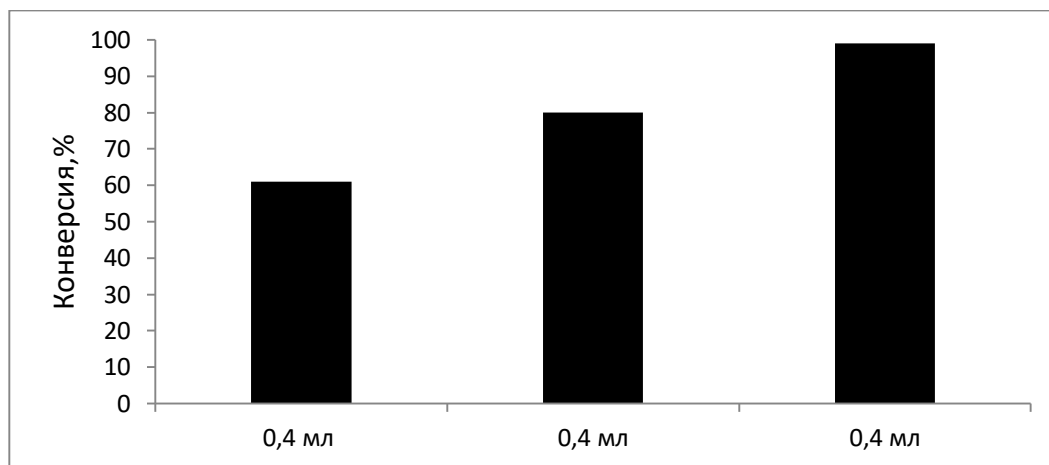


Рисунок 83 - Конверсия тиафена при последовательном добавлении H₂O₂ для катализаторов CuCl-силохром

Условия реакции: $V_{p-ра} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $T = 70^{\circ}C$, $t = 5$ ч

На рис. 84 приведена зависимость каталитической активности образца CuCl-силохром от температуры на примере реакции с тиафеном.

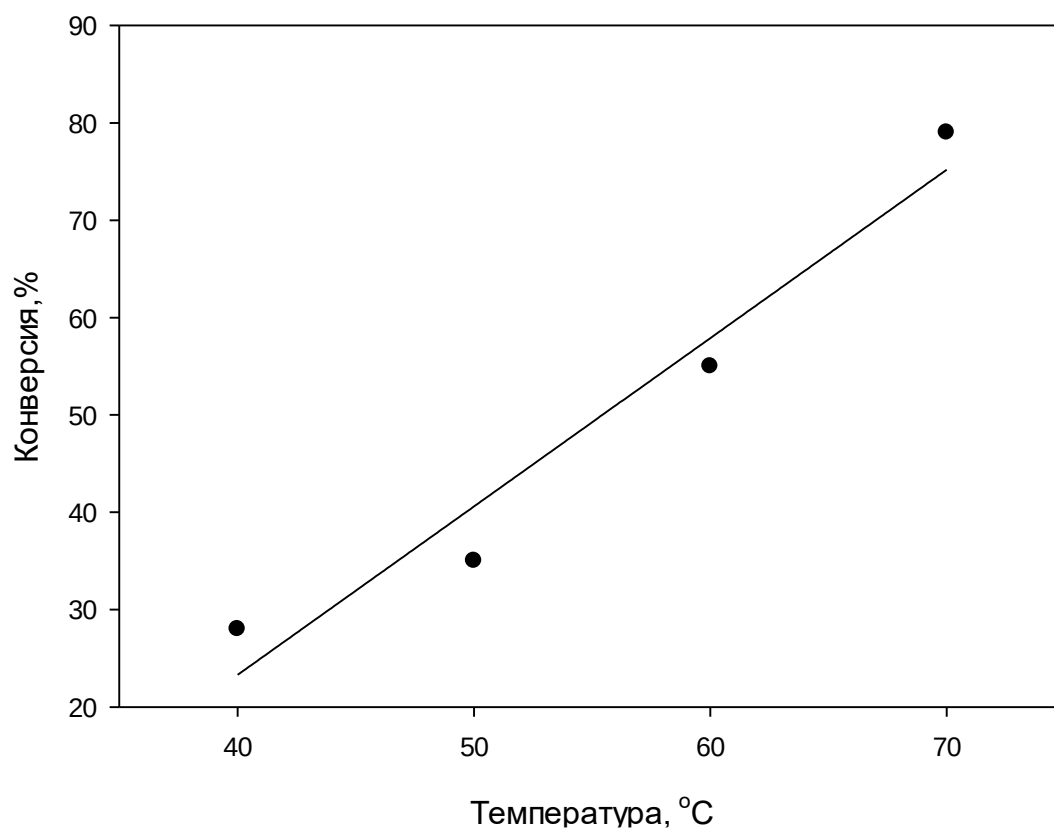


Рисунок 84 - Зависимость конверсии тиафена от температуры реакции для катализатора CuCl-силохром.

Как видно из рисунка, наблюдался линейный рост каталитической активности с повышением температуры, что существенно отличается от результатов на полиоксометаллатных катализаторах.

Важной характеристикой полученных катализаторов является их стабильность, которую мы наблюдали, по крайней мере, в 5 последовательных циклах окисления. Данные для медьсодержащего катализатора приведены на рис. 85.

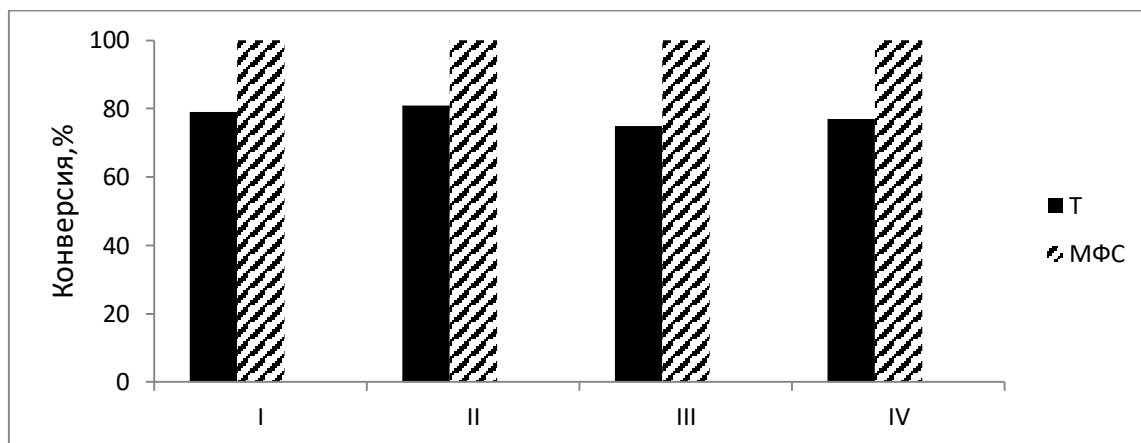


Рисунок 85 - Конверсия тиюфена и МФС в пяти последовательных циклах окисления на катализаторе CuCl-силохром.

Условия реакции 0,08, г кат + 0,8 мл перекиси при 70 °С, 3 часа

Медьсодержащие системы на силикагеле не проявили значительной активности в реакциях серосодержащих производных, что, по нашему мнению, связано с окислением Cu (I) до Cu (II) на этом носителе в ходе приготовления образцов на воздухе [259]. По-видимому, благодаря наличию более узких пор, на поверхности силикагеля остается небольшое количество воды или спирта, которое не удаляется даже после длительной сушки образцов в ходе синтеза. Присутствие этих соединений, являющихся сильными донорными лигандами по отношению к ионам меди, способствует ее окислению.

3.3.2. Катализатор на основе FeCl₃

На рис. 86 приведены типичные зависимости конверсии модельных субстратов на катализаторе с FeCl₃. Как и для системы на основе CuCl, и в этом случае для кривой окисления тиюфена не наблюдается запределивание.

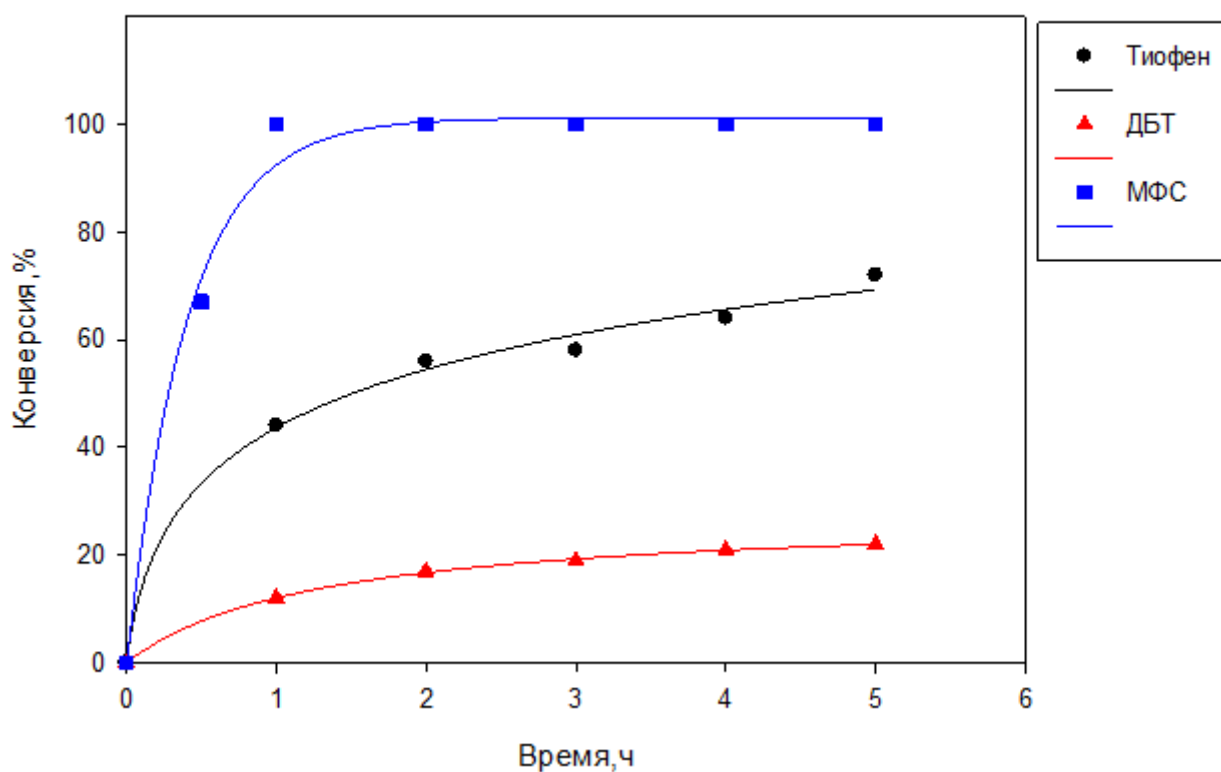


Рисунок 86 - Конверсия модельных субстратов от времени для катализатора FeCl₃-силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 70^\circ C$, $t = 5$ ч

Еще одним сходством с Cu-содержащей системой является высокая активность в окислении тиофена и незначительная - в окислении ДБТ (рис. 87). В окислении МФС, как и все ранее рассмотренные системы, катализатор показал максимальную эффективность.

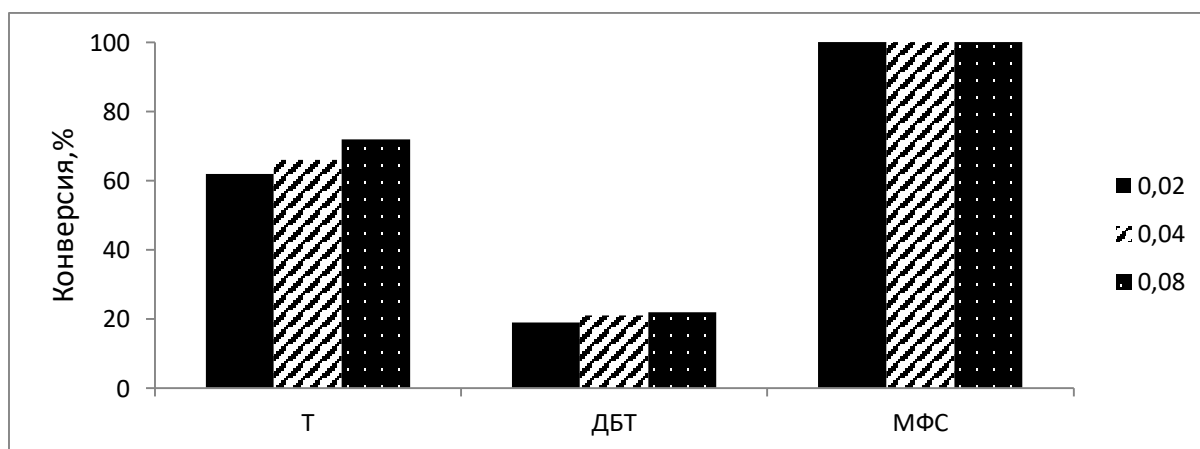


Рисунок 87 - Влияние загрузки катализатора FeCl₃-силохром на конверсию модельных субстратов.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,02 - 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,8$ мл, $T = 70^\circ C$, $t = 5$ ч.

При 4-хкратном уменьшении объема окислителя конверсия тиафена уменьшилась на 14 % и составила 58% (рис. 88). На окисление модельной смеси сульфида уменьшение объема окислителя не оказало влияния, и конверсия составила 100%.

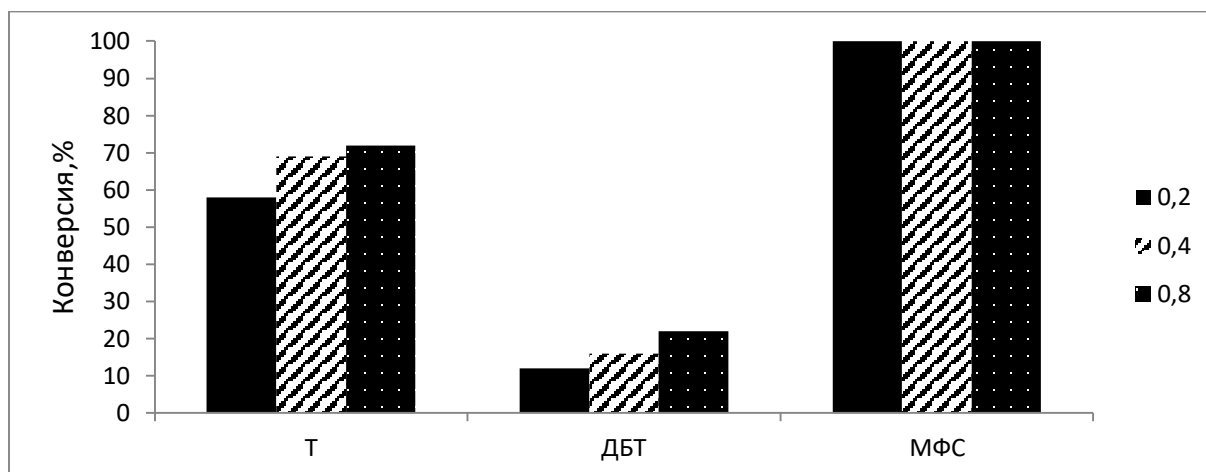


Рисунок 88 - Влияние объема (мл) H_2O_2 на конверсию модельных субстратов на катализаторе $FeCl_3$ -силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $V_{H_2O_2} = 0,2 - 0,8$ мл, $T = 70^\circ C$, $t = 5$ ч.

Как и в случае другой фентоновской системы, при последовательном добавлении перекиси водорода наблюдалось значительное повышение конверсии тиафена (рис. 89). - до 95%.

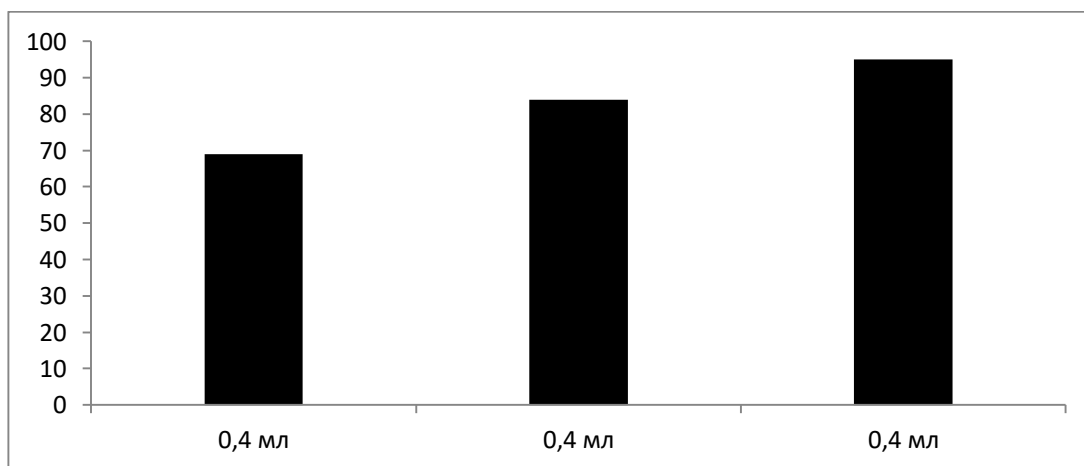


Рисунок 89 - Конверсия тиафена при последовательном добавлении H_2O_2 для катализаторов $FeCl_3$ -силохром.

Условия реакции: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,08$ г, $T = 70^\circ C$, $t = 5$ ч

Влияние температуры на конверсию рассматривали на примере окисления модельной смеси тиофена (рис. 90). Также, как и в системе на основе CuCl , конверсия тиофена увеличивалась с повышением температуры реакции.

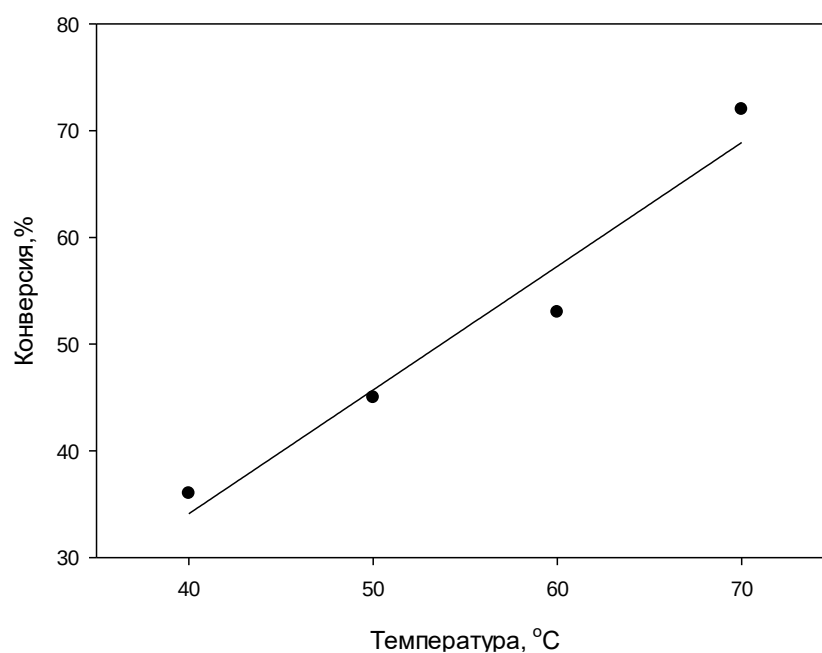


Рисунок 90 - Зависимость конверсии тиофена от температуры реакции для катализатора FeCl_3 -силохром.

Катализатор показал высокую стабильность в окислении тиофена и МФС. В 5 последовательных циклах окисления конверсия тиофена колебалась незначительно, а конверсия МФС не менялась и составляла 100% (рис. 91).

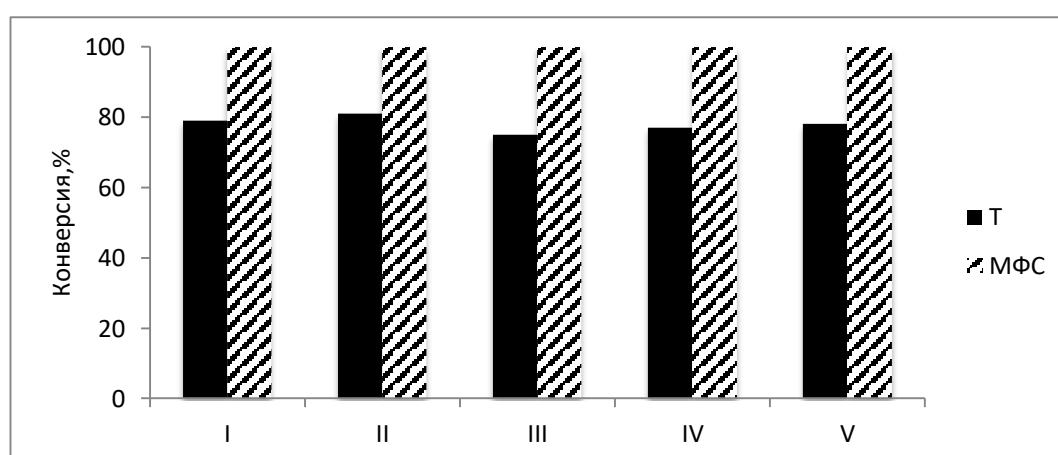


Рисунок 91 – Консерсия тиофена и МФС в пяти последовательных циклах окисления на катализаторе FeCl_3 -силохром.

Условия реакции 0,08, г кат + 0,8 мл перекиси при 70 °C, 3 часа.

3.3.3. Десульфуризация дизельной фракции в присутствии фентоновских систем

Результаты испытаний по окислению дизельной фракции в присутствии фентоновских систем приведены в табл.14. Образцы были проанализированы после первого цикла окисления, и лучший результат показала система CuCl-силохром. Остаточное содержание серы для этого катализатора составило 137 ppm.

Таблица 14. Каталитическая активность фентоновских катализаторов в удалении серосодержащих производных из дизельного топлива.

Катализатор	Остаточное содержание (ppm)/ степень удаления (%) серы	
	I цикл	II цикл
CuCl-силохром	137/ 87	57/95
FeCl ₃ -силохром	174/ 84	29/ 97

*Дизель 1 - Дизельная фракция с исходным содержанием серы 1080 ppm
Условия реакции 0,4 г кат + 0,4 мл H₂O₂, 70 °C, 3 часа*

После второго цикла в случае катализатора на основе CuCl удалось снизить содержание серы примерно в 2,5 раза, и конечное содержание серы составило 57 ppm. При этом лучшие результаты были получены для Fe-содержащей системы, где после 2-го цикла окисления удалось снизить остаточное количество серы по сравнению с первым циклом примерно в 6 раз. Остаточное содержание серы при этом составило 29 ppm. Таким образом, в окислении прямогонной дизельной фракции наиболее активным оказался катализатор FeCl₃-силохром.

3.4. Сравнительный анализ закономерностей катализа в присутствии полиоксометаллатных и фентоновских систем

3.4.1 Влияние природы носителя, субстрата и условий эксперимента на активность катализаторов

Основные результаты сравнительного анализа двух типов катализаторов в окислении серосодержащих субстратов приведены в табл. 15.

Таблица 15. Сравнение катализаторов на основе ГПК и фентоновских систем.

	<i>Полиоксометаллатные катализаторы</i>	<i>Фентоновские катализаторы</i>
--	---	----------------------------------

Влияние носителя на каталитические свойства	Силикагель>Силохром	Силохром > Силикагель (для систем CuCl-SiO ₂)
Активность субстратов	МФС>ДБТ>Т	МФС>Т>ДБТ
Продукты окисления тиафена	SO ₄ ²⁻ , легкие оксигенаты	SO ₄ ²⁻ , продукты осмоления
Максимальная конверсия тиафена (%)	88	>99
Оптимальная температура реакции	60°C	70°C
Минимальное содержание S (ppm) при окислении дизельной фракции	7	29

Как показано выше, выбор носителя исключительно важен для фентоновских систем – если на силохроме они проявили активность в окислении тиафена и МФС, то катализаторы на основе CuCl на силикагеле оказались неактивны в окислении тиафена, что связано с окислением меди в ходе синтеза. Для оксометаллатных систем наилучшие результаты получены на силикагеле, при этом катализаторы на силохроме лишь незначительно уступают им по активности.

Порядок активности субстратов также зависит от природы катализатора, и фентоновские системы оказались более активными в окислении тиафена. В свою очередь, в окислении ДБТ более активными оказались оксометаллатные системы. Они же оказались более эффективными в десульфуризации дизельной фракции. Такой результат был, ожидаем, поскольку в составе дизельной фракции преобладают производные ДБТ. Каталитические испытания по окислению дизельной фракции с исходным содержанием серы 1080 pp были проведены при оптимальных реакционных условиях для всех катализаторов. Как показано выше и видно из (рис. 92), наилучшие результаты получены для W- содержащих катализаторов: для этих систем удалось достичь содержания S ниже 10 ppm.

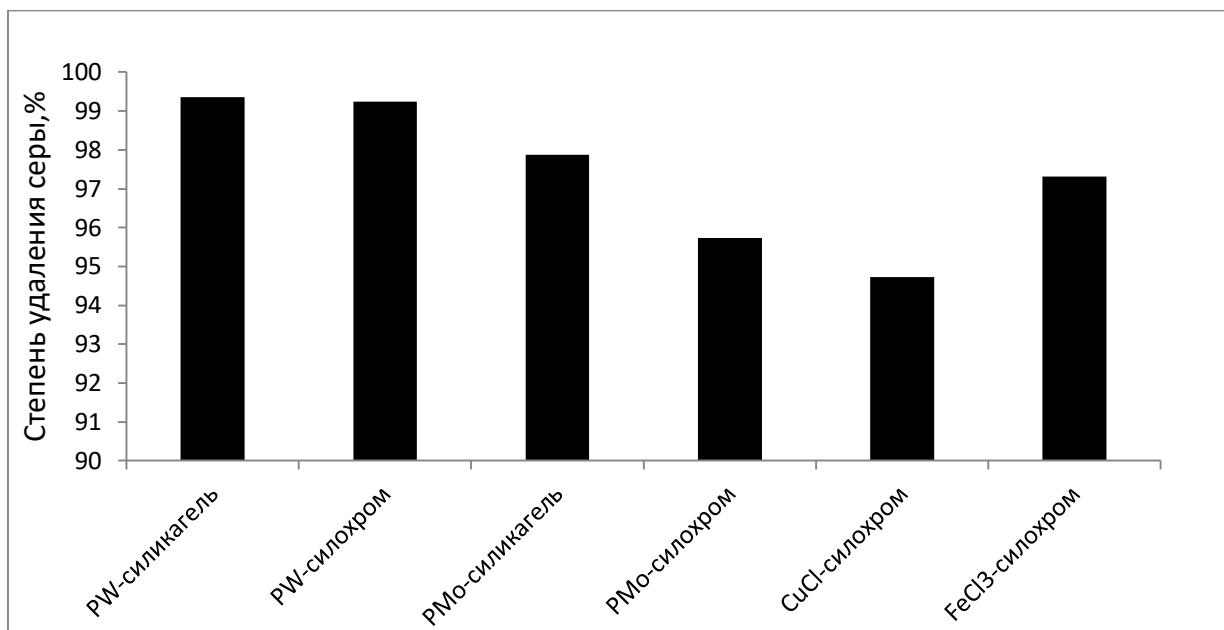


Рисунок 92 - Степень удаления серы в окислении дизельной фракции для катализаторов на основе ГПК и фентоновских систем.

Условия реакции 0,04, г кат, 0,4 + 0,4 мл перекиси при 60 (70) °С, 3ч.

Важным отличием также является влияние дробного добавления окислителя. Для оксометаллатных систем последовательное добавление перекиси водорода позволяет повысить конверсию тиафена не выше 90 %, тогда как для фентоновских систем таким путем удалось добиться практически полной конверсии данного субстрата. При этом следует отметить, что для оксометаллатных систем испытания проводились при 60 °С, а для фентоновских систем - при 70 °С. Как показано выше, повышение температуры окисления от 60 до 70 °С в случае оксометаллатных систем приводило к уменьшению конверсии модельного субстрата, в то время как для фентоновских систем наблюдали увеличение конверсии во всем интервале температур.

Отличие двух систем наблюдается и в составе продуктов окисления модельного субстрата тиафена. В случае фентоновских катализаторов бариево-сульфатным методом фиксировали образование сульфат-аниона, кроме того, наблюдали потемнение раствора, особенно при высоком содержании катализаторов или окислителя, что свидетельствовало об образовании продуктов осмоления субстрата. В то же время в присутствии оксометаллатных катализаторов в реакционном растворе фиксировали образование сульфата и не наблюдали органических продуктов реакции (методом ЯМР). Вероятно, продуктами окисления тиафена в данном случае, помимо серной кислоты, являлись неорганические оксигенаты, включая CO₂. Такие результаты согласуются с литературными данными по полиоксометаллатным системам [246, 248, 255]. Для других субстратов – ДБТ

и МФС – отличия в составе продуктов на разных катализаторах не наблюдали, методами ЯМР и ГЖХ фиксировали образование на начальной стадии сульфоксидов, которые затем превращались в соответствующие сульфоны. Различие в поведении катализаторов, по нашему мнению, связано с различными механизмами протекания реакций. В случае оксометаллатных систем, как известно, реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения, поэтому, чем выше электронная плотность на атоме серы, тем быстрее идет реакция [17 121]. Условная схема реакции приведена на (рис. 93).

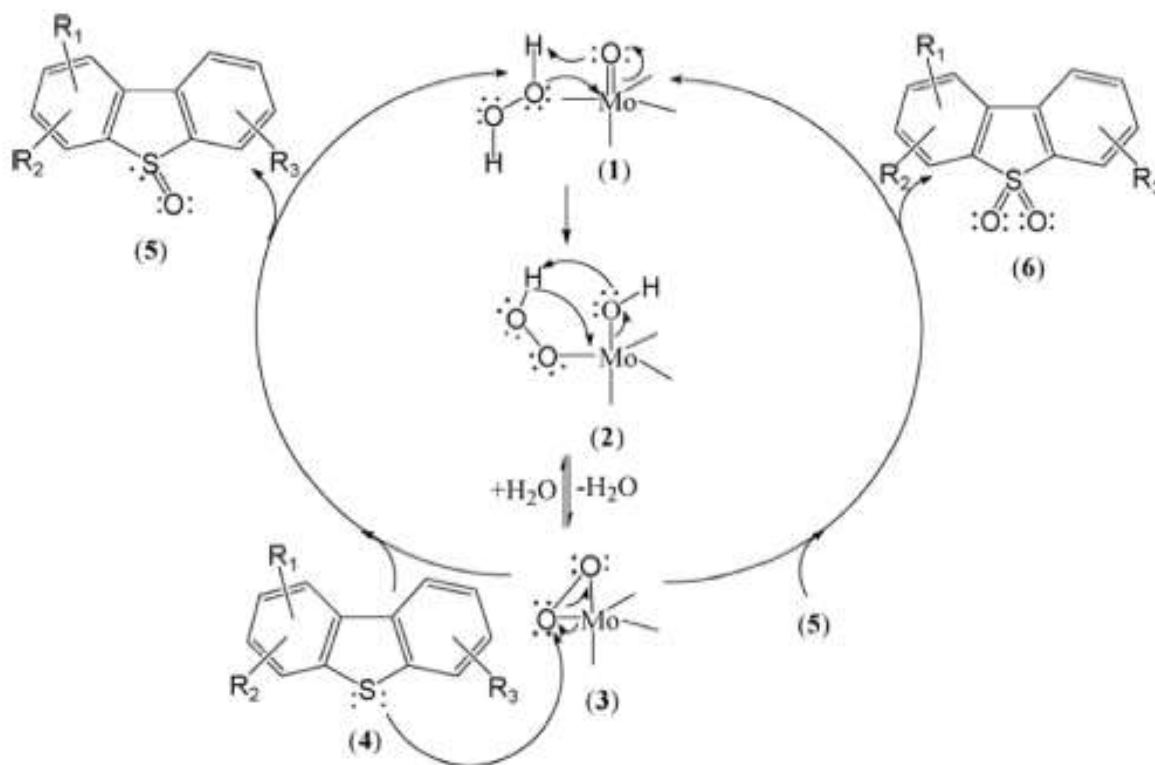


Рисунок 93 - Схема нуклеофильного процесса окисления ДБТ пероксидом водорода на Мо-содержащем катализаторе [17].

По данным [121] электронная плотность на атоме серы в тиофене (5,696) меньше, чем в ДБТ (5,758), поэтому реакция окисления последнего идет быстрее.

Для фентоновских систем, как показано в литературном обзоре, часто реализуется радикальный механизм [256], при котором атака радикалов происходит не по атому серы, а по соседнему с ним атому углерода, вследствие чего реакция с ДБТ реакция идет медленнее.

3.4.2. Влияние механизма реакции на окисление серосодержащих субстратов в присутствии фентоновских систем

Для подтверждения радикального механизма окисления тиафена в присутствии синтезированных нами фентоновских катализаторов были проведены эксперименты с радикальными ингибиторами, а также квантово-химические расчеты методом DFT (ТФП) на примере катализатора CuCl-силохром [257].

Взаимодействие в системе H_2O_2 – CuCl может приводить к образованию различных интермедиатов, которые способны вести каталитический процесс. В частности, к таким интермедиатам относятся гидроксильные радикалы и супероксид-ионы. Для проверки возможности их участия в окислении тиафена, были проведены эксперименты с радикальными ингибиторами: изопропанолом в качестве ингибитора $\bullet OH$ и бензохиноном в качестве ингибитора супероксид-аниона [179,257].

Результаты эксперимента с катализатором CuCl-силохром приведены на (рис. 94).

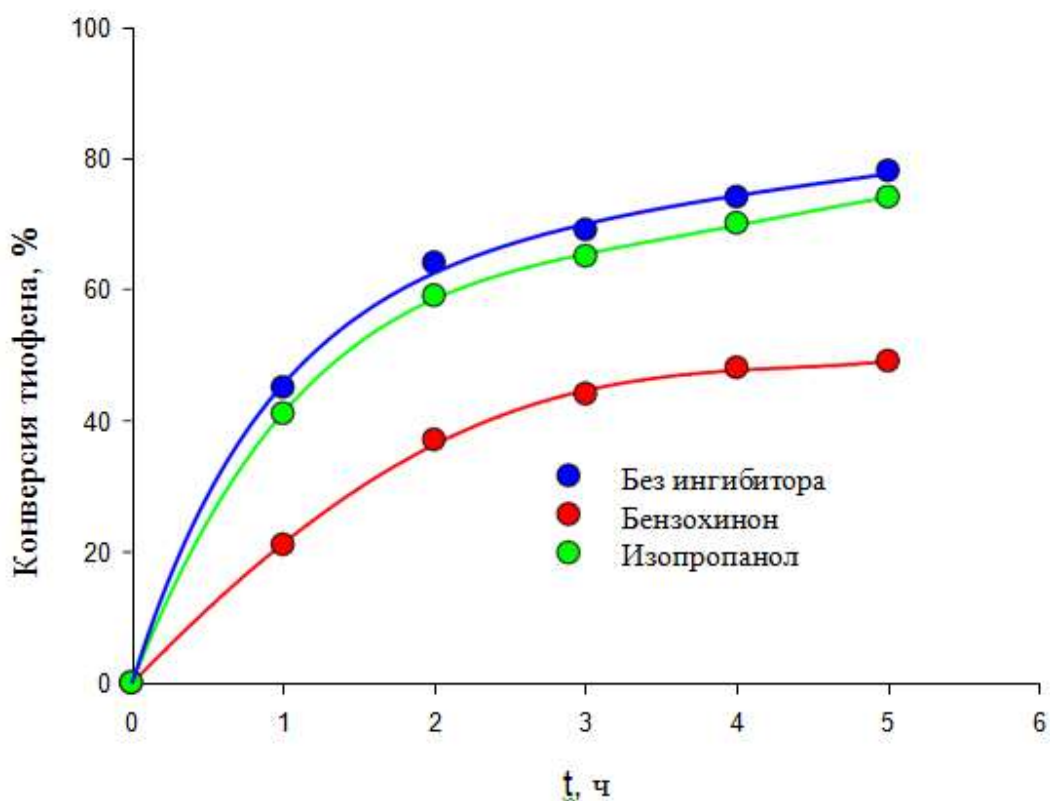


Рисунок 94 - Влияние радикальных ингибиторов на процесс пероксидного окисления тиафена в присутствии катализатора CuCl-силохром, 70 °С.

Как видно из рисунка, изопропанол не оказывает значительного влияния на конверсию субстрата на данном катализаторе, тогда как бензохинон заметно ингибирует процесс. Как следствие, можно предположить, что основным участником окислительного процесса в системе является супероксид-ион. Аналогичные результаты получены на примере реакции

FeCl₃-содержащих ионных жидкостей: в пероксидном окислении тиафеновых производных на этих катализаторах указанная частица зарегистрирована методом ЭПР [179]. Полученные нами данные в экспериментах с FeCl₃-силохром подтверждают выводы, сделанные в этой работе (рис. 95).

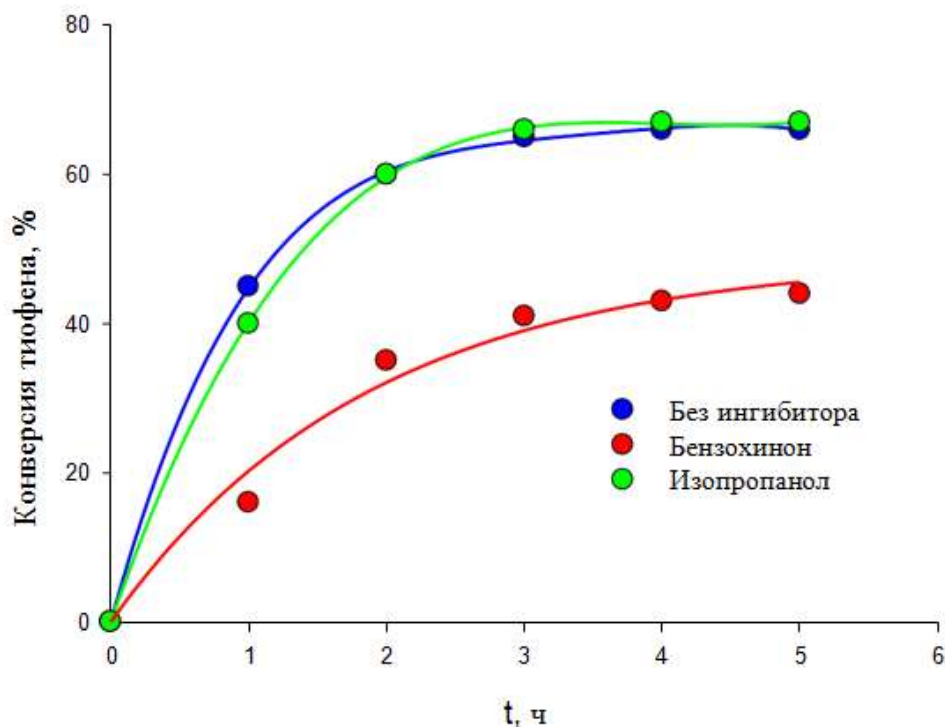


Рисунок 95 - Влияние радикальных ингибиторов на процесс пероксидного окисления тиафена в присутствии катализатора FeCl₃-силохром, 70°C.

Как видно из (рис. 95), в присутствии катализатора с FeCl₃ изопропанол не оказал влияние на пероксидное окисление тиафена, в то время как бензохинон ингибирует процесс, как и в случае катализатора CuCl-силохром. Это подтверждает сходство механизмов действия Fe- и Cu-содержащих катализаторов.

Следует отметить, что вид кривых конверсии на рисунках 94 и 95 отличается от классического представления о влиянии радикальных ингибиторов [258]. Действительно, вместо индукционного периода наблюдается падение начальной скорости процесса. Аналогичную картину наблюдали в работах [259,179].

Чтобы объяснить такое отличие, необходимо рассмотреть возможные пути протекания реакции окисления тиафена в присутствии фентоновских катализаторов. Реакция может протекать за счет: 1) образования гидроксильных и супероксидных радикалов 2) кислотных центров Льюиса на поверхности катализаторов на основе

хлоридов железа и меди 3) образования серной кислоты в ходе окисления тиафена, что приводит к ускорению процесса [261]. Таким образом, если первый путь подавляется добавлением радикальных ингибиторов, то второй и третий путь не подвержены их влиянию, поэтому скорость реакции уменьшается не до нулевого значения, и вместо индукционного периода наблюдается снижение конверсии субстрата на начальной участке в 2.5-3 раза. Такое значительное уменьшение скорости свидетельствует о том, что радикальный путь является преимущественным, что не исключает участия других активных центров в механизме реакции.

Для более детального изучения механизма реакции и установления состава интермедиатов были проведены квантово-химические расчеты геометрической структуры и энергии образования π -комплексов тиафена с гидроксохлоридными комплексами меди методом DFT. Вначале была установлена оптимизированная геометрия для анионов CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} и Cu_2Cl_3^- (рис. 96).

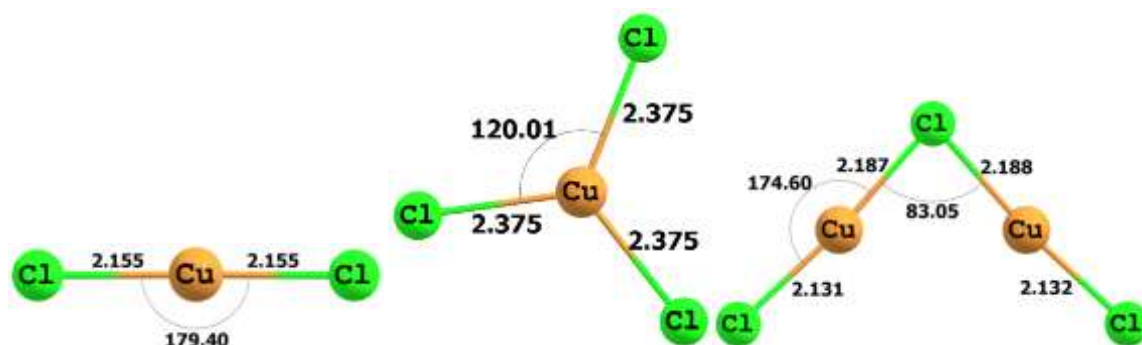
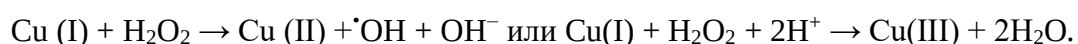


Рис. 96 Оптимизированная геометрия анионов CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} и Cu_2Cl_3^-

Конфигурация комплекса CuCl_3^{2-} треугольная, а связи Cu – Cl более длинные, чем в комплексе с двухкоординированной медью. В комплексе Cu_2Cl_3^- с V-образной конфигурацией есть два концевых и один мостиковый атом хлора. В фентовских системах, катализируемых Cu (I), различные окислители, такие как $\cdot\text{OH}$ или Cu(III), образуются в результате реакции Cu(I) с H_2O_2 [261]:



Энергия реакций с участием комплексов CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} и Cu_2Cl_3^- рассчитывалась как для газовой фазы, так и в водной среде с использованием континуальной модели растворителя (CPCM) [263]. Для всех указанных систем был проведен анализ поверхности

потенциальной энергии (ППЭ) и найдены переходные состояния, соответствующие разрыву связи О-О. Это позволило оценить энергетические барьеры реакции, которые также приведены в таблице 16.

Таблица 16. Энергетические барьеры для некоторых реакций с участием H_2O_2 .

	Реакция	ΔE , ккал/моль		$\Delta E^\ddagger$, ккал/моль	
		Газовая фаза	СРСМ	Газовая фаза	СРСМ
1	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\bullet\text{OH}$	46.0	44.7	-	-
2	$\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2\text{OH}^- + \bullet\text{OH}$	7.8	10.4	19.6	16.0
3	$\text{CuCl}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_3\text{OH}^{2-} + \bullet\text{OH}$	2.0	6.2	24.8	18.4
4	$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_3\text{OH}^- + \bullet\text{OH}$	2.2	5.0	19.9	18.9
5	$\text{CuCl}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuCl}_2\text{OH}^- + \bullet\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	8.6	-	15.3

Все вышеуказанные реакции являются эндотермическими, т.е. образование свободных гидроксильных радикалов энергетически невыгодно. Это также подтверждают эксперименты с радикальными ингибиторами. Фактически, эффект изопропанола, который является ингибитором радикалов $\bullet\text{OH}$, незначителен в системе, содержащей катализатор $\text{CuCl-EtPrImCl-SiO}_2$.

Было проведено моделирование стационарных точек на поверхности потенциальной энергии в системе, содержащей комплекс меди(I) CuCl_2^- и H_2O_2 . Расчеты показали, что помимо реакции Фентона, взаимодействие H_2O_2 с хлоридным комплексом CuCl_2^- может приводить к образованию гидроксохлоридных или оксохлоридных комплексов Cu (III) (рис.97).

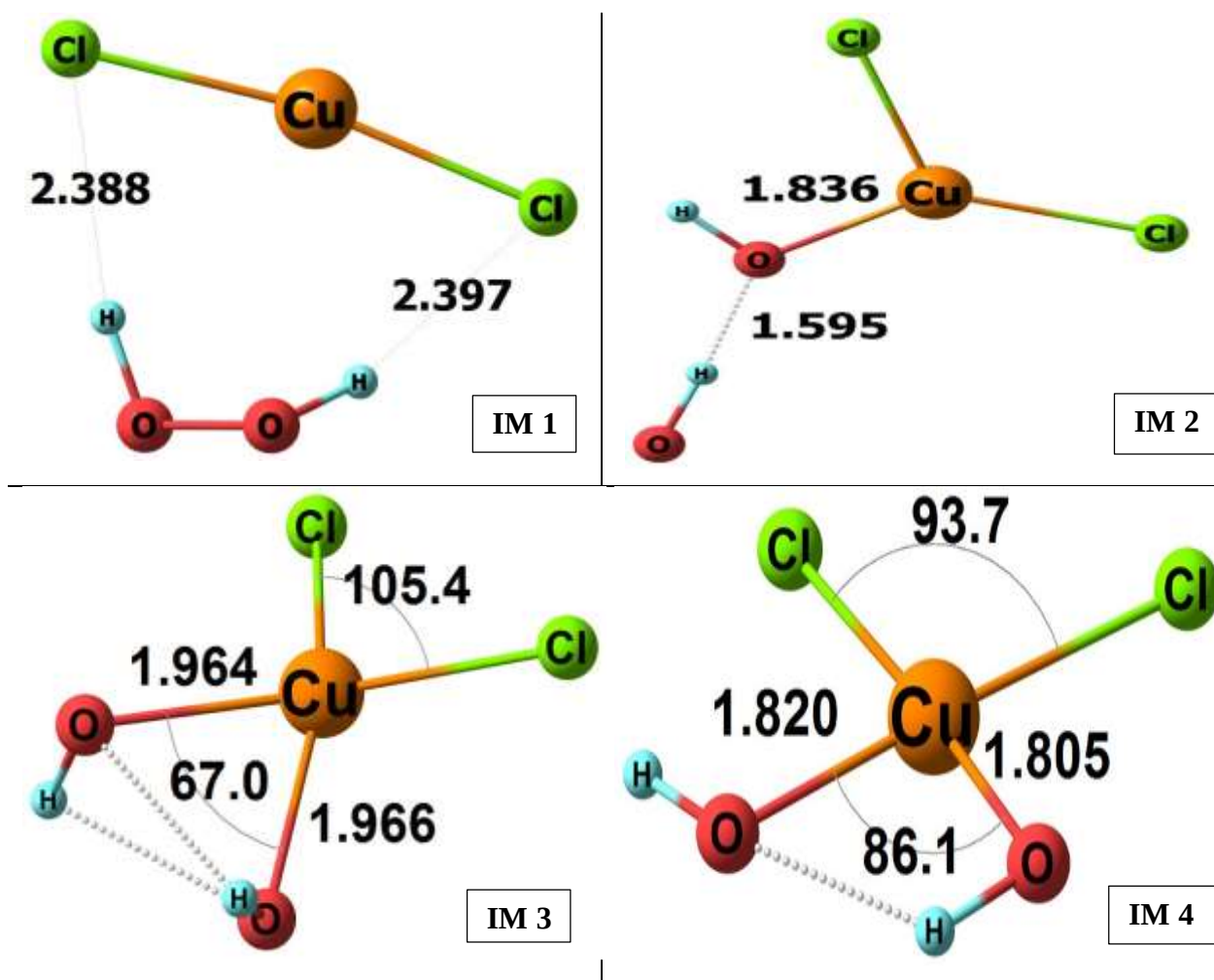


Рис. 97 Геометрические конфигурации гидроксохлоридных комплексов на ППЭ системы $\text{CuCl}_2^- - \text{H}_2\text{O}_2$ [233].

Далее было проведено моделирование ППЭ в системе $\text{CuCl}_2(\text{OH})_2$ - тиофен (IM 2 и IM 4), поскольку переход IM 3 в IM 4 характеризуется низким энергетическим барьером (рис. 98, 99).

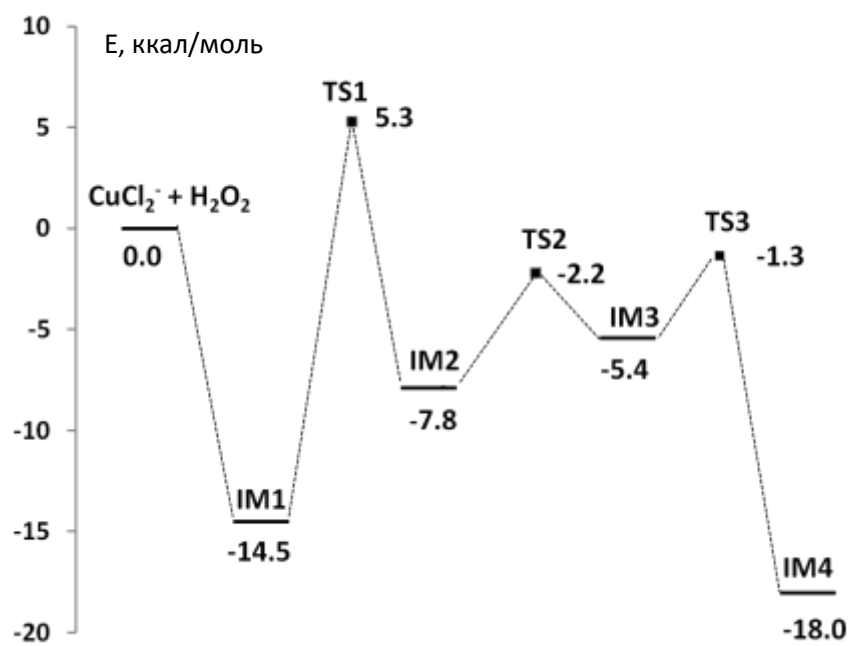


Рис. 98 ППЭ для гидроксохлоридных комплексов в системе $\text{CuCl}_2^- - \text{H}_2\text{O}_2$.

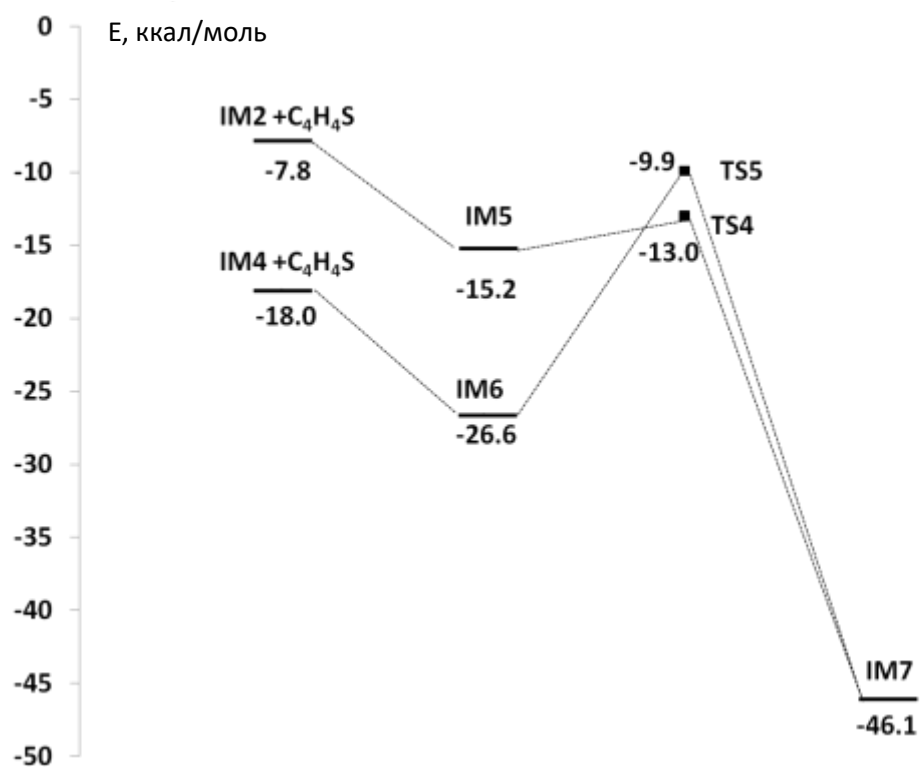


Рис. 99 ППЭ стационарных точек для системы $\text{IM2} - \text{тиофен}$ и $\text{IM4} - \text{тиофен}$.

Реакции окисления тиафена в системе $\text{CuCl}_2(\text{OH})_2^-$ -тиофен экзотермичны в случае атаки по атому водорода при α -углероде в молекуле тиафена. Интермедиат может действовать как активный окислитель с образованием энергетически более выгодного исходного комплекса с тиафеном, равновесная геометрическая конфигурация которого приведена на рис. 100.

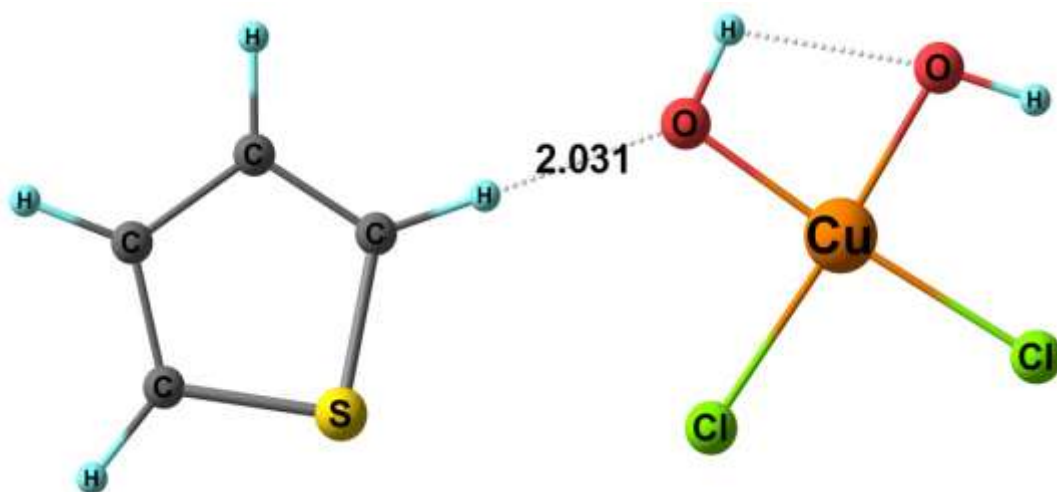


Рис. 100 Геометрия переходного состояния на ППЭ системы $\text{CuCl}_2(\text{OH})_2^-$ -тиофен

Геометрия переходного состояния для системы $\text{CuCl}_2(\text{OH})_2^-$ -тиофен показывает, что более предпочтительна атака по атому водорода при α -углероде в молекуле тиафена. Таким образом, можно предложить следующий механизм пероксидного окисления тиафена в присутствии катализатора CuCl -силохром (рис. 101).

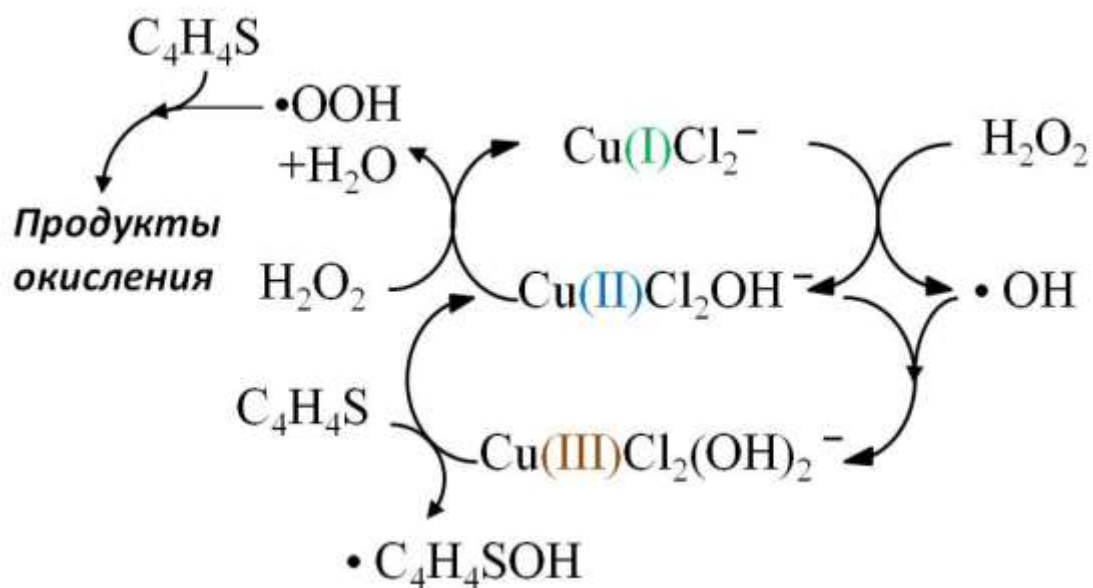


Рисунок 101 - Схема каталитического окисления тиафена в присутствии катализатора $CuCl$ -силохром.

На первой стадии хлоридные комплексы $Cu(I)$ вступают во взаимодействие с H_2O_2 по реакции Фентона с образованием гидроксохлоридных комплексов $Cu(II)$ и радикала $\bullet OH$, который далее может участвовать в окислении комплексов $Cu(II)$. Образующийся гидроксохлоридный комплекс $Cu(III)$ окисляет тиафен с образованием производных $Cu(II)$, которые далее могут восстанавливаться H_2O_2 до комплексов $Cu(I)$. При этом образуется гидропероксильный радикал, являющийся протонированной формой супероксид-иона, который вступает в реакцию окисления тиафена.

Основные результаты и выводы

1. Предложенный метод получения иммобилизованных на поверхности кремнеземных носителей (силохрома и силикагеля) ионных жидкостей на основе привитых катионов этилимидазолия и различных металлсодержащих анионов: фосфорномолибдата, фосфорновольфрамата, хлоридных комплексов Fe(III) и Cu(I), применим для получения катализаторов, активных в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода.
2. По данным хроматомасс-спектрометрии в технике ПАЛДИ, РФЭС, СЭМ-ЭДА, ВЕТ и ВЛН, ТПД NH_3 , РФЛА состав и физико-химические характеристики полиоксометаллатных систем зависят от природы кремнезема и гетерополиоксокислоты, а также ее концентрации: в катализаторах на основе фосфорномолибденовой кислоты частичное разрушение гетерополианионов происходит при низком содержании ГПК, а в катализаторах на основе фосфорновольфрамовой кислоты – при ее высоком содержании.
3. Природа анионов ионных жидкостей определяет порядок активности субстратов при окислении пероксидом водорода: на фентоновских катализаторах $\text{МФС} > \text{тиофен} > \text{ДБТ}$, на полиоксометаллатных – $\text{МФС} > \text{ДБТ} > \text{тиофен}$, полученную закономерность объясняет механизм окисления тиофена пероксидом водорода, предложенный для медьсодержащей системы с участием супероксид-ионов и гидроксохлоридных комплексов меди и включающий атаку по атому водорода при α -углероде в тиофеновом кольце.
4. Катализаторы типа SILC на основе фосфорновольфрамовой кислоты на силикагеле и силохроме позволили очистить дизельную фракцию нефти до содержания серы $< 10 \text{ ppm}$, что соответствует современным экологическим стандартам.

Список сокращений и условных обозначений

Аббревиатуры:

ИЖ – ионная жидкость

ГПК – гетерополикислота

БТ-бензотиофен

ДБТ - дибензотиофен

ДМДБТ-диметилдибензотиофен

МФС - метилфенилсульфид

ПОМ - полиоксометаллат

ПАЛДИ - поверхностно-активированная лазерная десорбция-ионизация.

ФВК - фосфорновольфрамовая кислота

ФМК - фосфорномолибденовая кислота

DFT (ТФП) - density-functional theory (теория функционала плотности)

SILC - Supported Ionic Liquid Catalyst

ТВЕР- трибутилфосфоний

ТВСМР- (трибутил)карбоксиметилфосфоний

Ру-пиперидиний

ТНТДР-(тригексил)тетрадецилфосфоний

NMP- N-метилпиrolлидон

mim- метилимидазолий

Bmim- 1-бутил 3-метилимидазолий

NTF- бис трифторметил сульфонил имид

pmim- 1-метил-3- триметоксисилилпропилимидазолий

omim- 1--октил-3-метилимидазолий

Список литературы

1. Ahmadpour J., Ahmadi M., Amirhossein J. Hydrodesulfurization unit for natural gas condensate: Simulation based on Aspen Plus software // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2019. -Т. 135. - № 3. - С. 1943-1949
2. Hossain M.N., Hoon C.P., Hang S.C. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil // *Catalysts*. - 2019. -Т. 9. - № 3. - С. 229.
3. Song. C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catalysis Today*. - 2003. -Т. 86. - № 1-4. - С. 211-263.
4. Díaz de León J.N., Ramesh Kumar C., Antúnez-García, J., Fuentes-Moyado, S. Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review // *Catalysts*. - 2019. -Т. 9. - № 1. - С. 87.
5. Ebrahimejad M., Karimzadeh R. Hydrocracking and hydrodesulfurization of diesel over zeolite beta-containing NiMo supported on activated red mud // *Advanced Powder Technology*. - 2019. -Т. 30. - № 8. - С. 1450-1461.
6. Suresh C., Pérez-Cabrera L., Díaz de León J.N., Zepeda T.A., Alonso-Núñez G., Moyado S.F. Highly active CoMo/Al (10) KIT-6 catalysts for HDS of DBT: Role of structure and aluminum heteroatom in the support matrix // *Catal. Today*. - 2017. -V. 296. - P. 214–218.
7. G. Marien Bremmer., Lennart van Haandel., Emiel J.M. Hensen., Joost W.M. Frenken., Patricia J. Kooyman. The effect of oxidation and resulfidation on (Ni/Co) MoS₂ hydrodesulfurisation catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2019. -V. 243. - P. 145–150
8. Van Gestel J., Finot L., Leglise J., Duchet J. C. CoMo/Al₂O₃ versus NiMo/Al₂O₃ sulphide catalysts: sensitivity to reaction conditions for hds and hydrogenation // *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*. - 2010. -V. 104. - № 4-5. - С. 189-195.
9. D.Bose. Design Parameters for a Hydro desulfurization (HDS) Unit for Petroleum Naphtha at 3500 Barrels per Day // *WSN*. - 2015. -V. 9. - P. 99-111.
10. Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of heavy oil // *Applied Petrochemical Research*. - 2012. -V. 1. - № 1-4. - P. 3-19.
11. Muhammad Y., Rahman A.U., Rashid H.U., Sahibzada M., Subhan S., Tong Z. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using Pd-promoted Co–Mo/Al₂O₃ and Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts coupled with ionic liquids at ambient operating conditions // *RSC Adv*. - 2019. -V. 9. - № 18. - P. 10371-10385.

12. Zagoruiko A.N., Shinkarev V.V., Vanag S.V., Bukhtiyarova G.A. Catalytic processes and catalysts for production of elemental sulfur from sulfur-containing gases // Catalysis in Industry. - 2010. -V. 2. - № 4. - P. 343-352.
13. Chandra Srivastava V. An evaluation of desulphurization technologies for sulphur removal from liquid fuels // RSC Adv. - 2012. -V. 2. - № 3. - P. 759-783.
14. Huang Y., Zhou Z., Qi Y., Li X., Cheng Z. Yuan W. Hierarchically macro-/mesoporous structured Co-Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for the hydrodesulphurization of thiophene // Chemical Engineering Journal. - 2011. -V. 172. - № 1. - P. 444-451.
15. Andari M. K., Bchbehani H., Stanislaus A. Sulfur compound type distribution in naphtha and gas oil fractions of kuwaiti crude // Fuel Science and Technology International. - 1996. -V. 14. - № 7. - P. 939-961.
16. Pawelec B., Navarro RM., Campos-Martin JM. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // Catal Sci Technol. - 2011. -V. 1. - P. 23-42.
17. Ismagilov Z.S., Yashnik M., Kerzhentsev V., Parmon A., Bourane F., M. Al-Shahrani., A. A. Hajji., Koseoglu O.R. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels // Catalysis Reviews. - 2011. -V. 53. - № 3. - P. 199-255.
18. R. Bartsch., C. Tanielian. Hydrodesulfurization I. Hydrogenolysis of benzothiophene and dibenzothiophene over CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst // Journal of Catalysis. - 1974. -V. 35. - № 3. - P. 353-358.
19. Banerjee S., Mani K., Leonard L., Kokayeff P. Distillate Hydrotreating to Ultra-low-sulfur Diesel – the Impact of Aromatics // Indian Chemical Engineer. - 2011. -V. 53. - № 3. - P. 152-169.
20. Kulkarni P. S., Afonso C.A.M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges // Green Chem. - 2010. -V. 12. - № 7. - P. 1139-1149.
21. Mokhtar W.N.A.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N, N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. - 2014. -V. 45. - № 4. - P. 1542-1548.
22. Singh S., Srivastava V. C., Gautam S. Oxidative-Extractive Desulfurization of Liquid Fuel by Dimethyl Sulfoxide and ZnCl₂ Based Ionic Liquid // International Journal of Chemical Reactor Engineering. - 2016. -V. 14. - № 1. - P. 539-554.
23. Ibrahim N., Jabbar S. Desulfurization of AL-Ahdab Crude Oil using Oxidative Processes // Journal of Engineering. - 2015. -V. 21. - № 7. - P. 102-112.

24. Shuguang Zhang., Qinglin Zhang Z., Conrad Zhang. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids // *Ind. Eng. Chem.* - 2004. -V. 43. - № 2. - P. 614–622.
25. Mohammad Reza Ehsani., Ali Reza Safadoost., Reza Avazzadeh., Azita Barkhordari. Kinetic Study of Ethyl Mercaptan Oxidation in Presence of Merox Catalyst // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. - 2013. -V. 32. - № 2. - P. 71–80.
26. 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.
27. Raja L. AL Otaibi., Dong Liu., Xulian Hou., Linhua Song., Qingyin Li., Mengfei Li., Hamid O. Almigrin., Zifeng Yan. Desulfurization of Saudi Arabian crudes by oxidation–extraction method // *Applied Petrochemical Research*. - 2015. -V. 5. - № 4. - P. 355–362.
28. Wadood Taher Mohammed., Almilly Raghad., Bahjat Abdulkareem Al-Ali Sheam. Desulfurization of Diesel Fuel by Oxidation and Solvent Extraction // *University of Baghdad Engineering Journal*. - 2015. -V. 21. - № 2. - P. 87–102.
29. Gao Shurong., Li Jingyan., Chen Xiaochun., Abdeltawab Ahmed., M. Yakout Sobhy., Yu Guangren. A combination desulfurization method for diesel fuel: Oxidation by ionic liquid with extraction by solvent // *Fuel*. - 2018. -V. 224. - P. 545-551.
30. Tetrisyanda Rizky., Wiguno Annas., Ginting Rizqy., Chadiq Dzikrillah M., Wibawa Gede. Residue Oil Desulfurization Using Oxidation and Extraction Method // *Indonesian Journal of Chemistry*. - 2018. -V. 18. - № 2. - P. 242.
31. Kim Jae Hyung., Xiaoliang Ma., Anning Zhou., Chunshan Song. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism // *Catalysis Today*. - 2006. -V. 111. - № 1. - P. 74-83.
32. Ng Flora TT., Ataur Rahman., Tomotsugu Ohasi., Ming Jiang. A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2005. -V. 56. - № 1. - P. 127-136.
33. Olajire A. A., Abidemi J. J., Lateef A., Benson N.U. Adsorptive desulphurization of model oil by Ag nanoparticles-modified activated carbon prepared from brewer's spent grains // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2017. -V. 5. - № 1. - P. 147-159.
34. Y.N. Prajapati., N. Verma. 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.

35. J. Rui., F. Liu., R. Wang., Y. Lu., X. Yang. Adsorptive Desulfurization of Model Gasoline by Using Different Zn Sources Exchanged NaY Zeolites // *Molecules*. - 2017. - Vol. 22. - № 2. - P. 305.
36. T.A. Saleh., K.O. Sulaiman., S.A. Al-Hammadi., H. Dafalla., G.I. Danmaliki. Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: With column system evaluation // *J. Clean. Prod.* - 2017. - Vol. 154. - P. 401-412.
37. Salem A. B. S. H., Hamid H. S. Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents // *Chemical Engineering & Technology*. - 1997. - Vol. 20. - № 5. - P. 342-347.
38. A.H.M.S. Hussain., M.L. Mckee., J.M. Heinzl., X. Sun., B.J. Tatarchuk. Density Functional Theory Study of Organosulfur Selective Adsorption on Ag-TiO₂ Adsorbents // *J. Phys. Chem.* - 2014. - Vol. 118. - № 27. - P. 14938-14947.
39. A.J.H. And., R.T. Yang. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2003. - Vol. 42. - № 1. - P. 123-129.
40. B. Liu., Y. Zhu., S. Liu., J. Mao. Adsorption Equilibrium of Thiophenic Sulfur Compounds on the Cu-BTC Metal-Organic Framework // *J. Chem. Eng. Data*. - 2012. - Vol. 57. - № 4. - P. 1326-1330.
41. X.C. Shao., L.H. Duan., Y.Y. Wu., Y.C. Qin., W.G. Yu., Y. Wang., H.L. Li., Z.L. Sun., L.J. Song. Effect of Surface Acidity of CuO-SBA-15 on Adsorptive Desulfurization of Fuel Oils // *Acta. Phys-Chim. Sin.* - 2012. - Vol. 28. - № 6. - P. 1467-1473.
42. Xinhai Xu., Shuyang Zhang., Peiwen Li., Yuesong Shen. Equilibrium and kinetics of Jet-A fuel desulfurization by selective adsorption at room temperatures // *Fuel*. - 2013. - Vol. 111. - P. 172-179.
43. X. Meng., M.N.S. Zakaty., H.X. Weng., L. Shi. Adsorptive removal of thiophene over nickel-based ZnO with different supports // *J. Fuel. Chem. Techno.* - 2012. - Vol. 40. - P. 364-369.
44. Y. Shen., X. Xu., P. Li. A novel potential adsorbent for ultra deep desulfurization of jet fuels at room temperature // *RSC Adv.* - 2012. - Vol. 2. - № 15. - P. 6155-6160.
45. S. Watanabe., X. Ma., C. Song. Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂-CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD // *J. Phys. Chem. C*. - 2009. - Vol. 113. - № 32. - P. 14249-14257.
46. G.I. Danmaliki., T.A. Saleh., A.A. Shamsuddeen. Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon // *Chem. Eng. J. C*. - 2017. - Vol. 313. - P. 993-1003.

47. G.I. Danmaliki, T.A. Saleh. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon // Chem. Eng. J. C. - 2017. - Vol. 307. - P. 914-927.
48. T.A. Saleh. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon // J. Clean. Prod. - 2018. - Vol. 172. - P. 2123-2132.
49. C. O. Ania, J. B. Parra, A. Arenillas, F. Rubiera, T. J. Bandosz, J. J. Pis. On the mechanism of reactive adsorption of dibenzothiophene on organic waste derived carbons // Applied Surface Science. - 2007. - Vol. 253. - № 13. - P. 5899-5903.
50. Y. Sano, K. Sugaraha, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil // Fuel. - 2005. - Vol. 84. - № 7-8. - P. 903-910
51. M. A. Larrubia, A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, G. Busca. A FT-IR study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts // Appl. Catal., A. - 2002. - Vol. 224. - № 1-2. - P. 167-178.
52. C. Ngamcharussrivichai, C. Chatratananon, S. Nuntang, P. Prasassarakich. Adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over zeolites from Mae Moh coal fly ash // Fuel. - 2008. - Vol. 87. - № 10-11. - P. 2347-2351.
53. Richard T. Boita, G. Perot. Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al₂O₃-zeolite catalysts // Appl. Catal.A. - 2007. - Vol. 320. - P. 69-79.
54. K. Tang, K. L. Song, L. Duan, X. Li, J. Gui, Z. Sun. Deep desulfurization by selective adsorption on a heteroatoms zeolite prepared by secondary synthesis // Fuel Processing Technology. - 2008. - Vol. 89. - № 1. - P. 1-6.
55. P. Baeza, G. Aguila, F. Gracia, P. Araya. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia // Catal. Commun. - 2008. - Vol. 9. - № 5. - P. 751-755.
56. A.H.M. Shahadat Hussain, B.J. Tatarchuk. Mechanism of hydrocarbon fuel desulfurization using Ag/TiO₂-Al₂O₃ adsorbent // Fuel Process. Technol. - 2014. - Vol. 126. - P. 233-242.
57. X. Xu, S. Zhang, P. Li, Y. Shen. Adsorptive desulfurization of liquid Jet-A fuel at ambient conditions with an improved adsorbent for on-board fuel treatment for SOFC applications // Fuel Process. Technol. - 2014. - Vol. 124. - P. 140-146.
58. J. Xiao, X. Wang, Y. Chen, M. Fujii, C. Song. Ultra-Deep Adsorptive Desulfurization of Light- Irradiated Diesel Fuel over Supported TiO₂-CeO₂ Adsorbents // Ind. Eng. Chem. Res. - 2013. - Vol. 52. - P. 15746-15755.

59. T.A. Saleh., G.I. Danmaliki. Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes // J. Taiwan Inst. Chem. - 2016. - Vol. 60. - P. 460- 468.
60. T.A. Saleh., G.I. Danmaliki. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: Kinetics and isotherms evaluation // Process Saf. and Environ. Prot. - 2016. - Vol. 102. - P. 9-19.
61. C. Xu., M. Zheng., K. Chen., H. Hu., X. Chen. CeOx Doping on a TiO₂-SiO₂ Supporter Enhances Ag Based Adsorptive Desulfurization for Diesel // J. Fuel. Chem. Techno. - 2016. - Vol. 44. - P. 943-953.
62. L. Li., C. Xu., M.Q. Zheng, X.H. Chen. Effect of B₂O₃ modified Ag/TiO₂-Al₂O₃ adsorbents on the adsorption desulfurization of diesel // J. Fuel. Chem. Techno. - 2015. - Vol. 43. - № 8. - P. 990-997.
63. A.H.M. Shahadat Hussain., B.J. Tatarchuk. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiOx-Al₂O₃ and Ag/TiOx-SiO₂ adsorbents // Fuel. - 2013. - Vol. 107. - P. 465-473.
64. Yazu K., Makino M., Ukegawa, K. Oxidative Desulfurization of Diesel Oil with Hydrogen Peroxide in the Presence of Acid Catalyst in Diesel Oil/Acetic Acid Biphasic System // Chemistry Letters. - 2004. - Vol. 33. - № 10. - P. 1306–1307.
65. Pandey S., Srivastava V. C. Oxidative-extractive desulfurization of liquid fuel using stannous chloride-acetic acid mixture as catalyst // Petroleum Science and Technology. - 2017. - Vol. 36. - № 1. - P. 40–47.
66. Gao J., Ma W., Yuan L., Dai Y., Li C. Catalytic oxidative desulfurization mechanism in Lewis–Brønsted complex acid // Applied Catalysis A: General. - 2013. - Vol. 467. - P. 187–195.
67. Mamaghani A.H., Fatemi S., Asgari M. Investigation of influential parameters in deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide and formic acid // Int. J. Chem. Eng. - 2013. - Vol. 2013. - P. 1-10.
68. Joskić R., Margeta D., Sertić-Bionda K. Oxidative desulfurization of model diesel fuel with hydrogen peroxide // Goriva i Maziva. - 2014. - Vol. 53. - № 1. - P. 11-18.
69. Ali S. H., Hamad D. M., Albusairi B. H., Fahim, M. A. Removal of Dibenzothiophenes from Fuels by Oxy-desulfurization // Energy & Fuels. - 2009 - Vol. 23. - № 12. - P. 5986-5994.
70. Martínez I., Mohamed M. E.-S., Rozas D., García J. L., Díaz, E. Engineering synthetic bacterial consortia for enhanced desulfurization and revalorization of oil sulfur compounds // Metabolic Engineering. - 2016. - Vol. 35. - P. 46–54.

71. Kodama K., Umehara K., Shimizu K., Nakatani S., Minoda Y., Yamada K. Identification of Microbial Products from Dibenzothiophene and Its Proposed Oxidation Pathway // Agricultural and Biological Chemistry. - 1973- Vol. 37. - № 1. - P. 45–50
72. Kodama K. Induction of Dibenzothiophene Oxidation by *Pseudomonas jianii* // Agricultural and Biological Chemistry. - 1977- Vol. 41. - № 7. - P. 1193-1196.
73. Alice L. Laborde., David T. Gibson. Metabolism of Dibenzothiophene by a *Beqjerinckia* Species // Applied and environmental microbiology. - 1977- Vol. 34. - № 6. - P. 783-790.
74. Frassinetti S., Setti L., Corti A., Farrinelli P., Montevecchi P., Vallini G. Biodegradation of dibenzothiophene by a nodulating isolate of *Rhizobium meliloti* // Canadian Journal of Microbiology. - 1998- Vol. 44. - № 3. - P. 289–297.
75. Hirano S., Kitauchi F., Haruki M., Imanaka T., Morikawa M., Kanaya, S. Isolation and Characterization of *Xanthobacter polyaromaticivorans* sp. nov. 127W That Degrades Polycyclic and Heterocyclic Aromatic Compounds under Extremely Low Oxygen Conditions // Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. - 2004- Vol. 68. - № 3. - P. 557–564.
76. Lyu Y., Zhang T., Dou B., Li G., Ma C., Li Y. A lipopeptide biosurfactant from *Bacillus* sp. Lv13 and their combined effects on biodesulfurization of dibenzothiophene // RSC Adv. - 2018- Vol. 8. - № 18. - P. 38787–38791.
77. Shavandi M., Sadeghizadeh M., Zomorodipour A., Khajeh K. Biodesulfurization of dibenzothiophene by recombinant *Gordonia alkanivorans* RIPI90A // Bioresource Technology. - 2009. - Vol. 100. - № 1. - P. 475–479.
78. Chen H., Zhang W.-J., Cai Y.-B., Zhang Y., Li W. Elucidation of 2-hydroxybiphenyl effect on dibenzothiophene desulfurization by *Microbacterium* sp. strain ZD-M2 // Bioresource Technology. - 2008. - Vol. 99. - № 15. - P. 6928–6933.
79. Li F., Zhang Z., Feng J., Cai X., Xu P. Biodesulfurization of DBT in tetradecane and crude oil by a facultative thermophilic bacterium *Mycobacterium goodii* X7B // Journal of Biotechnology. - 2007. - Vol. 127. - № 2. - P. 222–228
80. Caro A., Letón P., García-Calvo E., Setti L. Enhancement of dibenzothiophene biodesulfurization using β -cyclodextrins in oil-to-water media // Fuel. - 2007. - Vol. 86. - № 16. - P. 2632–2636.
81. Alves L., Marques S., Matos J., Tenreiro R., Gírio F. M. Dibenzothiophene desulfurization by *Gordonia alkanivorans* strain 1B using recycled paper sludge hydrolyzate // Chemosphere. - 2008. - Vol. 70. - № 6. - P. 967–973.

82. Furuya T., Kirimura K., Kino K., Usami S. Thermophilic biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives by *Mycobacterium phlei* WU-F // FEMS Microbiology Letters. - 2001. - Vol. 204. - № 1. - P. 129–133.
83. Hou Y., Kong Y., Yang J., Zhang J., Shi D., Xin W. Biodesulfurization of dibenzothiophene by immobilized cells of *Pseudomonas stutzeri* UP-1 // Fuel. - 2005. - Vol. 84. - № 14-15. - P. 1975–1979.
84. Gunam I. B. W., Yaku Y., Hirano M., Yamamura K., Tomita F., Sone T., Asano K. Biodesulfurization of alkylated forms of dibenzothiophene and benzothiophene by *Sphingomonas subarctica* T7b // Journal of Bioscience and Bioengineering. - 2006. - Vol. 101. - № 4. - P. 322–327
85. Rashtchi M., Mohebbi G. H., Akbarnejad M. M., Towfighi J., Rasekh B., Keytash A. Analysis of biodesulfurization of model oil system by the bacterium, strain RIPI-22 // Biochemical Engineering Journal. - 2006. - Vol. 29. - № 3. - P. 169–173.
86. 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. - Vol. 27. - № 3. - P. 305–309.
87. Zhou Y., Chen G., Long Z., Wang J. Recent advances in polyoxometalate-based heterogeneous catalytic materials for liquid-phase organic transformations // RSC Adv. - 2014. - Vol. 4. - № 79. - P. 42092–42113.
88. Dey K. C., Sharma V. ChemInform Abstract: Study of the Heteropoly Metal Oxide Complexes: Principle of Their Synthesis, Structure and Applications // ChemInform. - 2010. - Vol. 41. - № 43: DOI:10.1002/chin.201043217
89. Katsoulis D. E. A Survey of Applications of Polyoxometalates // Chemical Reviews. - 1998. - Vol. 98. - № 1. - P. 359–388.
90. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. Catalysis by heteropoly compounds—recent developments // Applied Catalysis A: General. - 2001. - Vol. 222. - № 1-2. - P. 63–77.
91. Kozhevnikov I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2007. - Vol. 262. - № 1-2. - P. 86–92.
92. Itagaki S., Kamata K., Yamaguchi K., Mizuno N. A Monovacant Lacunary Silicotungstate as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Dehydration of Primary Amides to Nitriles // ChemCatChem. - 2013. - Vol. 5. - № 7. - P. 1725–1728.
93. Kimura T., Kamata K., Mizuno N. A Bifunctional Tungstate Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ at Atmospheric Pressure // Angewandte Chemie International Edition. - 2012. - Vol. 51. - № 27. - P. 6700–6703.

94. Kimura T., Sunaba H., Kamata K., Mizuno N. Efficient $[\text{WO}_4]^{2-}$ - Catalyzed Chemical Fixation of Carbon Dioxide with 2-Aminobenzonitriles to Quinazoline-2,4(1H,3H)-diones // *Inorganic Chemistry*. - 2012. - Vol. 51. - № 23. - P. 13001–13008.
95. Sugahara K., Kimura T., Kamata K., Yamaguchi K., Mizuno N. A highly negatively charged γ -Keggin germanodecatungstate efficient for Knoevenagel condensation // *Chemical Communications*. - 2012. - Vol. 48. - № 67. - P. 8422–8424
96. Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K. Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Po-lyoxometalates // *Coordination Chemical Reviews*. - 2005. - Vol. 249. - № 17-18. - P. 1944-1956.
97. Mizuno N., Kamata K., Yamaguchi K. Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts // *Topics in Catalysis*. - 2010. - Vol. 53. - № 13-14. - P. 876–893.
98. Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K. Molecular design of polyoxometalate-based compounds for environmentally-friendly functional group transformations: From molecular catalysts to heterogeneous catalysts // *Catal. Surv. Asia*. - 2011. - Vol. 15. - № 2. - P. 68-79.
99. Kamata K., Yonehara K., Nakagawa Y., Uehara K., Mizuno N. Efficient stereo- and regioselective hydroxylation of alkanes catalysed by a bulky polyoxometalate // *Nature Chemistry*. - 2010. - Vol. 2. - № 6. - P. 478–483.
100. G. Li., Y Ding., Wang X., Wang J., Suo J. New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 2007. - Vol. 262. - № 1. - P. 67-76.
101. Da Silva, M.J., Teixeira M.G. An unexpected behaviour of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid catalyst on the biphasic hydrolysis of vegetable oils // *RSC Adv.* - 2017. - Vol. 7. - № 14. - P. 8192–8199.
102. Zhang J., Huang Y., Li G., Wei Y. Recent advances in alkoxylation chemistry of polyoxometalates: From synthetic strategies, structural overviews to functional applications // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2019. - Vol. 378. - P. 395-414.
103. Kondinski A., Parac-Vogt T. N. Keggin Structure, Quō Vādis? // *Frontiers in Chemistry*. - 2018. - Vol. 6. - P. 346.
104. Zhang, M., Wang, M., Yang, J., Li, H., Liu, J., Chen, X., Wenshuai Z., Huaming L. Polyoxometalate-based silica-supported ionic liquids for heterogeneous oxidative desulfurization in fuel // *Petroleum Science*. - 2018. - Vol. 15. - № 4. - P. 882–889.

105. 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. - Vol. 85. - № 7. - P. 879–890.
106. José da Silva M., Faria dos Santos L. Novel Oxidative Desulfurization of a Model Fuel with H₂O₂ Catalyzed by AlPMo₁₂O₄₀ under Phase Transfer Catalyst-Free Conditions // Journal of Applied Chemistry. - 2013. - Vol. 2013. - P. 1–7.
107. Rafiee E., Nobakht N. Keggin type heteropoly acid, encapsulated in metal-organic framework: A heterogeneous and recyclable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and deep desulfurization of model fuels // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2015. - Vol. 398. - P. 17–25.
108. Wee L. H., Janssens N., Bajpe S. R., Kirschhock C. E. A., Martens J. A. Heteropolyacid encapsulated in Cu₃(BTC)₂ nanocrystals: An effective esterification catalyst. - 2011. - Vol. 171. - № 1. - P. 275–280.
109. Tang L., Luo G., Zhu M., Kang L., Dai B. Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization // Journal of Industrial and Engineering Chemistry - 2013. - Vol. 19. - № 2. - P. 620–626.
110. Zhu Y., Zhu M., Kang L., Yu F., Dai B. Phosphotungstic Acid Supported on Mesoporous Graphitic Carbon Nitride as Catalyst for Oxidative Desulfurization of Fuel // Industrial & Engineering Chemistry Research - 2015. - Vol. 54. - № 7. - P. 2040–2047.
111. 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. - Vol. 37. - № 12. - P. 2098–2105.
112. Li S.-W., Gao R.-M., Zhao J. Different supports of modified heteropolyacid for ultra-deep oxidative desulfurization: A newly easy shaped catalyst and the DFT cluster model study // Fuel. - 2019. - Vol. 237. - P. 840–850.
113. Wang G., Han Y., Wang F., Chu Y., Chen X. Catalytic oxidative desulfurization of benzothiophene using silica-supported heteropolyacid catalyst: activity, deactivation and regeneration of the catalyst // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis - 2015. - Vol. 115. - № 2. - P. 679–690.
114. Ghubayra R., Nuttall C., Hodgkiss S., Craven M., Kozhevnikova E. F., Kozhevnikov I. V. Oxidative Desulfurization of Model Diesel Fuel Catalyzed by Carbon-Supported Heteropoly acids // Applied Catalysis B: Environmental. - 2019. - Vol. 253. - P. 309–316.

115. Yue D., Lei J., Zhou L., Du X., Guo Z., Li J. Oxidative desulfurization of fuels at room temperature using ordered meso/macroporous $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ catalyst with high specific surface areas // *Arabian Journal of Chemistry*. - 2018. - Vol. 11. - № 5. - P. 591.
116. Sunder Lal., Deeptiraj Pant. Catalytic Oxidative Desulfurization (ODS) by Using HPA supported Alumina Catalyst // *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. - 2015. - Vol. 2. - № 8. - P. 1396-1400.
117. Rafiee E., Sahraei S., Moradi G. R. Extractive oxidative desulfurization of model oil/crude oil using KSF montmorillonite-supported 12-tungstophosphoric acid // *Petroleum Science*. - 2016. - Vol. 13. - № 4. - P. 760–769.
118. Sikarwar P., Kumar U. K. A., Gosu V., Subbaramaiah V. Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2018. - Vol. 6. - № 2. - P. 1736–1744.
119. Baka W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A., Mokhtar W.N.A.W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // *Technol.* - 2012. - Vol. 101. - P. 78–84.
120. Akbari A., Omidkhah M., Towfighi Darian J. Facilitated and selective oxidation of thiophenic sulfur compounds using $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system under ultrasonic irradiation // *Ultrason. Sonochem.* - 2015. - Vol. 23. - P. 231–237.
121. 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 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system: The effect of system parameters on catalytic activity // *Appl. Catal. A Gen.* - 2008. - Vol. 334. - № 1-2. - P. 366–373.
122. Yang C., Zhao, K., Cheng Y., Zeng G., Zhang M., Shao J., Lu L. Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve // *Sep. Purif. Technol.* - 2016. - Vol. 163. - P. 153–161.
123. Tomskii I.S., Vishnetskaya M.V., Vakhrushin P.A., Tomskaya L.A. Oxidative desulfurization of straight-run diesel fraction on vanadium–molybdenum catalysts // *Pet. Chem.* - 2017. - Vol. 57. - № 10. - P. 908–913.
124. Cedeño-Caero L., Gomez-Bernal H., Fraustro-Cuevas A., Guerra-Gomez H. D., Cuevas-Garcia R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts // *Catalysis Today*. - 2008. - Vol. 133. - № 1. - P. 244–254.

125. Capel-Sanchez M.C., Perez-Presas P., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation // Catal. Today. - 2010. - Vol. 157. - № 1-4. - P. 390–396.
126. Abdalla Z.E.A., Li B., Tufail A. Preparation of phosphate promoted Na₂WO₄/Al₂O₃ catalyst and its application for oxidative desulfurization // J. Ind. Eng. Chem. - 2009. - Vol. 15. - № 6. - P. 780–783.
127. Long Z., Yang C., Zeng G., Peng L., Dai C., He H. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152// Fuel. - 2014. - Vol. 130. - P. 19–24.
128. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. Oxidative desulfurization of fuel oil // Appl. Catal. A Gen. - 2003. - Vol. 253. - P. 91–99.
129. Zapata B., Pedraza F., Valenzuela M.A. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide // Catal. Today. - 2005. - Vol. 106. - № 1. - P. 219–221.
130. Dumont V., Oliviero L., Maugé F., Houalla M. Oxidation of dibenzothiophene by a metal-oxygen-aldehyde system // Catal. Today. - 2008. - Vol. 130. - № 1. - P. 195–198.
131. Abdullah W.N.W., Ali R., Bakar W.A.W.A. In depth investigation of Fe/MoO₃-PO₄/Al₂O₃ catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. - 2016. - Vol. 58. - P. 344–350.
132. Wang Y., Li G., Wang X., Jin C. Oxidative Desulphurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene with Hydrogen Peroxide over Ti-HMS // Energy Fuels. - 2007. - Vol. 21. - № 3. - P. 1415–1419.
133. Chang J., Wang A., Liu J., Li X., Hu Y. Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on MoO₃/SiO₂ modified with alkaline earth metals // Catal. Today. - 2010. - Vol. 149. - № 1. - P. 122–126.
134. García-Gutiérrez J.L., Laredo G.C., García-Gutiérrez P., Jiménez-Cruz F. Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide // Fuel. - 2014. - Vol. 138. - P. 118–125.
135. Jiang Z., Lü H., Zhang Y., Li C. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils // Chin. J. Catal. - 2011. - Vol. 32. - № 5. - P. 707–715.
136. Ratnasamy P., Srinivas D., Knözinger H. Active Sites and Reactive Intermediates in Titanium Silicate Molecular Sieves // Advances in Catalysis. - 2004. - Vol. 48. - P. 1–169.

137. Hulea V., Fajula F., Bousquet J. Mild Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves—A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels // J. Catal. - 2001. - Vol. 198. - № 2. - P. 179–186.
138. Yan X.-M., Mei P., Lei J., Mi Y., Xiong L., Guo L. Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/TiO₂ nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst // J. Mol. Catal. A Chem. - 2009. - Vol. 304. - № 1-2. - P. 52–57.
139. Xiao J., Wu L., Wu Y., Liu B., Dai L., Li Z., Xia Q., Xi H. Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide // Appl. Energy. - 2014. - Vol. 113. - P. 78–85
140. Sun Haibin., Wu Peiwen., He Jing., Liu Mingyang., Zhu Linhua., Zhu Fengxia., Chen Guangying., He Minqiang., Zhu Wenshuai. Fabrication of oxygen-defective tungsten oxide nanorods for deep oxidative desulfurization of fuel // Petroleum Science. - 2018. - Vol. 15. - № 4. - P. 849–856.
141. Mokhtar W.N.A.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A. Development of bimetallic and trimetallic oxides doped on molybdenum oxide-based material on oxidative desulfurization of diesel // Arabian Journal of Chemistry. - 2018. - Vol. 11. - № 8. - P. 1201-1208.
142. Teimouri A., Mahmoudsalehi M., Salavati H. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene utilizing molybdenum and vanadium oxides supported on MCM-41// International Journal of Hydrogen Energy. - 2018. - Vol. 43. - № 31. - P. 14816–14833.
143. Wan Abu Bakar, W. A. The Role of Molybdenum Oxide Based Catalysts on Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel // Modern Chemistry and Applications. - 2015. - Vol. 3. - № 2. - P. 150-153.
144. Qin Yuejiao., Xun Suhang., Zhan Liangliang., Lu Qingqing., Hu Minqiang., Wei Jiang., li Hongping., Zhang Ming., Zhu Wenshuai., Li Huaming. Synthesis of mesoporous WO₃/TiO₂ catalyst and its excellent catalytic performance for the oxidation of dibenzothiophene // New Journal of Chemistry. - 2017. - Vol.41. - № 2. - P. 569–578.
145. Amer T. Nawaf., Aysar T. Jarullah., Layth T. Abdulateef. Design of a Synthetic Zinc Oxide Catalyst over Nano-Alumina for Sulfur Removal by Air in a Batch Reactor // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. - 2019. - Vol. 14. - № 1. - P. 79-92.
146. Wan Abdullah Wan., Bakar Wanazelee., Abdullah Nor., Wan Mokhtar Wan Nur Aini., Mat Rosid Salmiah Jamal., Mohd Shukri Nurasmat. Effect of activated carbon supported Ce/Fe based catalyst for catalytic oxidative desulfurization of Malaysian diesel fuel // AIP Conference Proceedings. - 2019. - Vol. 2068. - № 1. - P. 020075.

147. 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. - Vol. 162. - P. 1455–1464.
148. D. Wang, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe. Oxidative desulfurization of fuel Part 1. Oxidation of dibenzothiophene using tert-butyl hydroperoxide // *Applied Catalysis A: General*. - 2003. - Vol. 253. - № 1. - P. 91-99
149. Zhang X., Zhu Y., Huang P., Zhu M. Phosphotungstic acid on zirconia-modified silica as catalyst for oxidative desulfurization // *RSC Adv.* - 2016. - Vol. 6. - № 73. - P. 69357–69364.
150. Choi A.E.S., Roces S., Dugos N., Wan M. Oxidation by H₂O₂ of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization // *Fuel*. - 2016. - Vol. 180. - P. 127–136.
151. Afzalinia A., Mirzaie A., Nikseresht A., Musabeygi T. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of liquid fuel by phosphotungstic acid encapsulated in a interpenetrating amine-functionalized Zn (II)-based MOF as catalyst // *Ultrason. Sonochem.* - 2017. - Vol. 34. - P. 713–720.
152. Gildo, P.J.; Dugos, N.; Wan, S.R.M. Optimized ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of simulated fuels over activated carbon-supported phosphotungstic acid // *MATEC Web Conf.* - 2018. - Vol. 156. - № 4 - P. 03045.
153. Jalali M. R., Sobati M.A. Intensification of oxidative desulfurization of gas oil by ultrasound irradiation: Optimization using Box–Behnken design (BBD) // *Applied Thermal Engineering*. - 2017. - Vol. 111. - P. 1158–1170.
154. Margeta D., Sertić-Bionda K., Foglar L. Ultrasound assisted oxidative desulfurization of model diesel fuel // *Appl. Acoust.* - 2016. - Vol. 103. - P. 202–206.
155. Matsuzawa S., Tanaka J., Sato S., Ibusuki T. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 2002. - Vol. 149. - № 1-3 - P. 183–189.
156. Sun X., Tatarchuk B. J. Photo-assisted adsorptive desulfurization of hydrocarbon fuels over TiO₂ and Ag/TiO₂ // *Fuel*. - 2016. - Vol. 183. - P. 550–556.
157. Juan Z., Dishun Z., Liyan Y., Yongbo L. Photocatalytic oxidation dibenzothiophene using TS-1 // *Chemical Engineering Journal*. - 2002. - Vol. 156. - № 3 - P. 528–531.
158. Du X., Liu J., Chen H., Zhang Z. Study on the Electrochemical Oxidation Desulfurization Behavior of Model Diesel on Anodic Alumina Oxide and Ceria Nanotubes // *Energy & Fuels*. - 2018. - Vol. 32. - № 2 - P. 2612–2621.

159. Du X., Yang Y., Yi C., Chen Y., Cai C., Zhang Z. Preparation of AAO-CeO₂ nanotubes and their application in electrochemical oxidation desulfurization of diesel // *Nanotechnology*. - 2017. - Vol. 28. - № 6 - P. 065708.
160. Lal B. Hydration Behavior Study of Imidazolium Based ILs in Water // *Applied Mechanics and Materials*. - 2014. - Vol. 625. - P. 553–556.
161. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids // *Chemical Reviews*. - 2015. - Vol. 115. - № 13- P. 6357–6426.
162. Smigla M., Holbrey J.D., Griffi S.T., Reichert W.M., Swatloski R.P., Kattartzky A.R., Yang H., Zhang D., Kirichenko K., Rogers R.D. Ionic liquids via reaction of the zwitterionic 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate with protic acids. Overcoming synthetic limitations and establishing new halide free protocols for the formation of ILs // *Green Chem.* - 2007. - Vol. 9. - № 1- P. 90–98
163. Ohno H. Functional Design of Ionic Liquids // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. - 2006. - Vol. 79. - № 11- P. 1665–1680.
164. S. Werner., M. Haumann., P. Wasserscheid. Ionic Liquids in Chemical Engineering // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. - 2010. - Vol. 1. - № 1- P. 203–230.
165. Dai C., Zhang J., Huang C., Lei Z. Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents // *Chemical Reviews*. - 2017. - Vol. 117. - № 10- P. 6929–6983.
166. Feng W., Lu Y., Chen Y., Lu Y., Yang T. Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids investigated by TG and FTIR techniques // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2016. - Vol. 125. - № 1- P. 143–154.
167. Wang B., Qin L., Mu T., Xue Z., Gao G. Are Ionic Liquids Chemically Stable? // *Chemical Reviews*. - 2017. - Vol. 117. - № 10- P. 7113–7131.
168. Tan H. T., Lee K. T., Mohamed A. R. Pretreatment of lignocellulosic palm biomass using a solvent-ionic liquid [BMIM]Cl for glucose recovery: An optimisation study using response surface methodology // *Carbohydrate Polymers*. - 2011. - Vol. 83. - № 4- P. 1862–1868.
169. Kazemiabnavi S., Zhang Z., Thornton K., Banerjee S. Electrochemical Stability Window of Imidazolium-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium Batteries // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2016. - Vol. 120. - № 25- P. 5691–5702.
170. Horowitz A. I., Arias P., Panzer M. J. Spectroscopic determination of relative Brønsted acidity as a predictor of reactivity in aprotic ionic liquids // *Chemical Communications*. - 2015. - Vol. 51. - № 30- P. 6651–6654.

171. Lo WH., Yang HY., Wei GT. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids // *Green Chem.* - 2003. - Vol. 5. - № 5- P. 639–642.
172. Xu H., Han Z., Zhang D., Liu C. Theoretical elucidation of the dual role of [HmIm]BF₄ ionic liquid as catalyst and extractant in the oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* - 2015. - Vol. 398. - P. 297–303.
173. Zhao H., Baker G. A., Wagle D. V., Ravula S., Zhang Q. Tuning Task-Specific Ionic Liquids for the Extractive Desulfurization of Liquid Fuel // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* - 2003. - Vol. 4. - № 9. - P. 4771–4780.
174. Abro R., Gao S., Chen X., Yu G., Abdeltawab AA., Al-Deyab SS. Oxidative desulfurization of gasoline by ionic liquids coupled with extraction by organic solvents // *J Braz Chem Soc.* - 2016. - Vol. 27. - № 6. - P. 998-1006.
175. Zhang C., Feng WA., Pan XY., Liu XQ. Study of extraction-oxidation desulfurization of model oil by acidic ionic liquid // *J Fuel Chem Technol.* - 2011. - Vol. 39. - P. 689–693.
176. Lü H., Deng C., Ren W., Yang X. Oxidative desulfurization of model diesel using [(C₄H₉)₄N]₆Mo₇O₂₄ as a catalyst in ionic liquids // *Fuel Process Technol.* - 2014. - Vol. 119. - P. 87–91.
177. Zheng D., Zhu W., Xun S., Zhou M., Zhang M., Jiang W., Yuejiao Q., Huaming L. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using low-temperature-mediated titanium dioxide catalyst in ionic liquids // *Fuel.* - 2015. - Vol. 159. - P. 446–453.
178. Zhang J., Li J., Ren T., Hu Y., Ge J., Zhao D. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on air and cobalt phthalocyanine in an ionic liquid // *RSC Adv.* - 2014. - Vol. 4. - № 7. - P. 3206–3210.
179. Jiang W., Zhu W., Li H., Chao Y., Xun S., Chang Y., Hui Liu., Zhen Zhao. Mechanism and optimization for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* - 2014. - Vol. 382. - P. 8–14.
180. Kianpour E., Azizian S., Yarie M., Zolfigol M. A., Bayat M. A task-specific phosphonium ionic liquid as an efficient extractant for green desulfurization of liquid fuel: An experimental and computational study // *Chemical Engineering Journal.* - 2016. - Vol. 295. - P. 500–508.
181. Wlazło M., Ramjugernath D., Naidoo P., Domańska U. A 1-alkylcyanopyridinium-based ionic liquid in the separation processes // *J. Chem. Thermodyn.* - 2016. - Vol. 97. - P. 253–260.

182. Enayati M., Faghihian H. Nbutylpyridinium tetrafluoroborate as a highly efficient ionic liquid for removal of dibenzothiophene from organic solutions // J. Fuel Chem. Technol. - 2015. - Vol. 43. - № 2. - P. 195-201.
183. Dharaskar S., Sillanpaa M., Tadi K. K. Sulfur extraction from liquid fuels using trihexyl(tetradecyl)phosphonium tetrafluoroborate: as promising solvent // Environ. Sci. Pollut. Res. - 2018. - Vol. 25. - № 17. - P. 17156-17167.
184. Julião D., Gomesa A. C., Pillingera M., Valençac R., Ribeiroc J. C., Gonçalvesa I. S., Balulab S. S. Desulfurization of liquid fuels by extraction and sulfoxidation using H₂O₂ and [CpMo (CO)₃R] as catalysts // Appl. Cat. B: Environ. - 2018. - Vol. 230. - P. 177-183.
185. Zhao D., Sun Z., Li F., Shan H. Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent // J. Fuel Chem. Technol. - 2009. - Vol. 37. - № 2. - P. 194-198.
186. Gao H., Guo C., Xing J., Zhao J., Liu H. Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid at room temperature // Green Chem. - 2010. - Vol. 12. - № 7. - P. 1220-1224.
187. Hansmeier A. R., Meindersma G. W., de Haan A. B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids // Green Chem. - 2010. - Vol. 13. - № 7. - P. 1907.
188. Li Y., Zhang Y., Wu P., Feng C., Xue G. Catalytic Oxidative/Extractive Desulfurization of Model Oil using Transition Metal Substituted Phosphomolybdates-Based Ionic Liquids // Catalysts. - 2018. - Vol. 8. - № 12. - P. 639.
189. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., Murrieta F., Navarrete J., Jiménez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H₂O₂ catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al₂O₃// Appl. Catal. A Gen. - **2006**. - Vol. 305. - № 1. - P. 15-20.
190. 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. - Vol. 92. - № 10. - P. 1842-1848.
191. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review // Catalysts. - 2018. - Vol. 8. - № 9. - P. 344.
192. Yuan D., Song H., Song H., You M., Wang B., Li Hao Y., Yu Q. Heterogeneous oxidative desulfurization for model fuels using novel PWcoupled polyionic liquids with carbon chains of different lengths // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. - 2017. - Vol. 76. - P. 83-88.

193. Yang H., Jiang B., Sun Y., Zhang L., Sun Z., Wang J., Tantai X. Polymeric cation and isopolyanion ionic self-assembly: Novel thin-layer mesoporous catalyst for oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Journal*. - 2017. - Vol. 317. - P. 32–41.
194. Gao H., Zeng S., He H., Dong H., Nie Y., Zhang X., Zhang S. Deep Desulfurization of Gasoline Fuel using FeCl₃-Containing Lewis-Acidic Ionic Liquids // *Separation Science and Technology*. - 2014. - Vol. 49. - № 8. - P. 1208–1214.
195. Li F., Ko C., Sun Z., Hao Y., Liu R., Zhao D. Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with C₅H₉NO·SnCl₂ coordinated ionic liquid // *Chemical Engineering Journal*. - 2012. - Vol. 205-206. - P. 164–170.
196. 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. - Vol. 359. - P. 8–13.
197. Yu G., Zhao J., Song D., Asumana C., Zhang X., Chen X. Deep Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels by Acidic Ionic Liquids // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2011. - Vol. 50. - № 20. - P. 11690–11697.
198. Nie Y., Dong Y., Bai L., Dong H., Zhang X. Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ionic liquids // *Fuel*. - 2013. - Vol. 103. - P. 997–1002.
199. Chen X., Guo H., Abdeltawab A. A., Guan Y., Al-Deyab S. S., Yu G., Yu L. Brønsted–Lewis Acidic Ionic Liquids and Application in Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel // *Energy & Fuels*. - 2015. - Vol. 29. - № 5. - P. 2998–3003.
200. Huang C., Chen B., Zhang J., Liu Z., Li Y. Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids // *Energy & Fuels*. - 2004. - Vol. 18. - № 6. - P. 1862–1864.
201. Zhu W., Zhu G., Li H., Chao Y., Chang Y., Chen G., Han C. Oxidative desulfurization of fuel catalyzed by metal-based surfactant-type ionic liquids // *Journal of Molecular Catalysis*. - 2011. - Vol. 347. - № 1-2. - P. 8–14.
202. Ribeiro S., Duarte B., de Castro B., Granadeiro C., Balula S. Improving the Catalytic Performance of Keggin [PW₁₂O₄₀]³⁻ for Oxidative Desulfurization: Ionic Liquids versus SBA-15 Composite// *Materials*. - 2018. - Vol. 11. - № 7. - P. 1196.
203. Zhu Wenshuai, Dai Bilian, Wu Peiwen, Chao Yanhong, Xiong Jun, Xun Suhang, Li Hongping, Li Huaming. Graphene-Analogue Hexagonal BN Supported with Tungsten-based Ionic Liquid for Oxidative Desulfurization of Fuels // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2014. - Vol. 3. - № 1. - P. 186–194.

204. Wenshuai Zhu., Yuxiao Ding., Huaming Li., Jiao Qin., Yanhong Chao., Jun Xiong., Yehai Xu., Hui Liu. Application of a self-emulsifiable task-specific ionic liquid in oxidative desulfurization of fuels // RSC Adv. - 2013. - Vol. 3. - № 12. - P. 3893.
205. Li M., Zhou Z., Zhang F., Chai W., Zhang L., Ren Z. Deep oxidative-extractive desulfurization of fuels using benzyl-based ionic liquid // AIChE Journal. - 2016. - Vol. 62. - № 11. - P. 4023–4034.
206. Taghizadeh M., Mehrvarz E., Taghipour A. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // Reviews in Chemical Engineering. - 2019. - Vol. 35. - № 8. DOI: 10.1515/revce-2018-0058.
207. Xiao Y., Chen D., Ma N., Hou Z., Hu M., Wang C., Wang W. Covalent immobilization of a polyoxometalate in a porous polymer matrix: a heterogeneous catalyst towards sustainability // Reviews in Chemical Engineering. - 2013. - Vol. 3. - № 44. - P. 21544.
208. Chen Y., Yan D., Song Y-F. Tris(hydroxymethyl)aminomethane modified layered double hydroxides greatly facilitate polyoxometalate intercalation // Dalton Trans. - 2014. - Vol. 43. - № 39. - P. 14570–14576.
209. 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. - Vol. 452. - P. 93–99.
210. Xun S., Zheng D., Yin S., Qin Y., Zhang M., Jiang W., Zhu W., Li H. Tris(hydroxymethyl)aminomethane modified layered double hydroxides greatly facilitate polyoxometalate intercalation // RSC Adv. - 2016. - Vol. 6. - № 48. - P. 42402–42412.
211. Тарханова И.Г., Анисимов А.В., Буряк А.К., Брыжин А.А., Али-Заде А.Г., Акопян А.В., Зеликман В.М. Строение и каталитические свойства иммобилизованных ионных жидкостей на основе Мо- и W- содержащих гетерополикислот в окислении тиафена// Нефтехимия.- 2017. - Т. 57. - № 5. - С. 536-544
212. Xiong J., Zhu W., Ding W., Yang L., Zhang M., Jiang W., Zhao Z., Li H. Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as a high efficiency catalyst for the oxidative desulfurization of fuel // RSC Adv. - 2015. - Vol. 5. - № 22. - P. 16847–16855.
213. Rafiee E., Joshaghani M., Ghaderi-Shekhi Abadi P. Oxidative desulfurization of diesel by potato based-carbon as green support for $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$: Efficient composite nanorod catalyst // Journal of Saudi Chemical Society. - 2017. - Vol. 21. - № 5. - P. 599–609.

214. Song Y.-F., Tsunashima R. Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials // *Chemical Society Reviews*. - 2012. - Vol. 41. - № 22. - P. 7384.
215. Ji H., Ju H., Lan R., Wu P., Sun J., Chao Y., Zhu W., Li H. Phosphomolybdic acid immobilized on ionic liquid-modified hexagonal boron nitride for oxidative desulfurization of fuel // *RSC Adv*. - 2017. - Vol. 7. - № 85. - P. 54266–54276.
216. Xiong J., Zhu W., Ding W., Yang L., Chao Y., Li, H., Zhu F., Li, H. Phosphotungstic Acid Immobilized on Ionic Liquid-Modified SBA-15: Efficient Hydrophobic Heterogeneous Catalyst for Oxidative Desulfurization in Fuel // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2014. - Vol. 53. - № 51. - P. 19895–19904.
217. Zhu M., Luo G., Kang L., Dai B. Novel catalyst by immobilizing a phosphotungstic acid on polymer brushes and its application in oxidative desulfurization // *RSC Adv*. - 2014. - Vol. 4. - № 32. - P. 16769–16776.
218. Ensing B., Buda F., Baerends E. J. Fenton-like Chemistry in Water: Oxidation Catalysis by Fe (III) and H₂O₂ // *The Journal of Physical Chemistry A*. - 2003. - Vol. 107. - № 30. - P. 5722–5731.
219. Roelfes G., Lubben M., Hage R., Que L., Feringa, B. L. Catalytic Oxidation with a Non-Heme Iron Complex That Generates a Low-Spin Fe^{III}OOH Intermediate // *Chemistry - A European Journal*. - 2000. - Vol. 6. - № 12. - P. 2152–2159.
220. Gutkina E. A., Rubtsova T. B., Shteinman A. A. Synthesis and Catalytic Activity of the Fe (II) and Fe (III) Complexes with a New Polydentate Ligand Containing an Amide Donor // *Kinetics and Catalysis*. - 2003. - Vol. 44. - № 1. - P. 106–111.
221. Ding W., Zhu W., Xiong J., Yang L., Wei A., Zhang M., Li H. Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels // *Chemical Engineering Journal*. - 2015. - Vol. 266. - P. 213–221.
222. Xiong J., Zhu W., Li H., Xu Y., Jiang W., Xun S., Liu H., Zhao, Z. Immobilized fenton-like ionic liquid: Catalytic performance for oxidative desulfurization // *AIChE Journal*. - 2013. - Vol. 59. - № 12. - P. 4696–4704.
223. Xun S., Zhu W., Zheng D., Li H., Jiang W., Zhang M., Qin Y., Zhao Z., Li, H. Supported ionic liquid [Bmim]FeCl₄/Am TiO₂ as an efficient catalyst for the catalytic oxidative desulfurization of fuels // *RSC Adv*. - 2015. - Vol. 5. - № 54. - P. 43528–43536.
224. Bokare A. D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes // *Journal of Hazardous Materials*. - 2014. - Vol. 275. - P. 121–135.

225. Covinich L., Felissia F., Massa P., Fenoglio R., Area M. C. Kinetic modeling of a heterogeneous Fenton-type oxidative treatment of complex industrial effluent // International Journal of Industrial Chemistry. - 2018. - Vol. 9. - № 2. - P. 215–229.
226. Shi X. Y., Wei J. F. Selective oxidation of sulfide catalyzed by peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica with aqueous hydrogen peroxide // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2008. - Vol. 280. - № 1. - P. 142–147.
227. F. Neese, The ORCA program system, WIREs Comput. Mol. Sci. 2 (2012) 73–78.
228. S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, General atomic and molecular electronic structure system, J. Comput. Chem. 14 (1993) 1347–1363
229. C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158–6170.
230. A. Hellweg, D. Rappoport, Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2- SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 1010–1017.
231. L. Noodleman, E.R. Davidson, Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers, Chem. Phys. 109 (1986) 131–143.
232. 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. - Vol. 484. - P. 110727
233. K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, J.Chem.Phys. 66 (1977) 2153–2156.
234. ChemCraft program, <http://www.chemcraftprog.com>.
235. Буряк А.К., Сердюк Т.М. Хромато-масс-спектрометрия в ракетно-космической отрасли // Успехи химии. - 2013. - Т. 82. - № 4. - С. 369–392.
236. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. - 2015. - Vol. 87. - № 9–10. - P. 1051–1069.
237. Panczyk T., Rudzinski W. Phenomenological Kinetics of Real Gas Adsorption Systems: Isothermal Kinetics and Kinetics of Thermodesorption // J. Non-Equilib. Thermodynamics. - 2003. - Vol. 28. - P. 341–397.
238. Hutson N. D., Yang R. T. Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorption Isotherm Equation // Adsorption. - 1997. - Vol. 3. - P. 189–195.

239. Anutosh Chakraborty., Baichuan Sun. An adsorption isotherm equation for multi-types adsorption with thermodynamic correctness // *Applied Thermal Engineering*. - 2014. - Vol. 72. - № 2. - P. 190-199.
240. 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 // *APPL CATAL B-ENVIRON*. - 2018. - Vol. 231. - P. 82–91.
241. 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. - Vol. 14. - № 6. - P. 1232–1239.
242. Li M., Zhang M., Wei A., Zhu W., Xun S., Li Y., Li H., Li H. Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2015. - Vol. 406. - P. 23–30.
243. Y.L. Bi., M.J. Zhou., H.Y. Hu., C.P. Wei., W.X. Li., K.J. Zhen. Oxidation of long chain primary alcohols to acids over the quaternary ammonium peroxotungstophosphate catalyst system // *React. Kinet. Catal. Lett.* - 2001. - Vol. 72. - № 1. - P. 73-82
244. Z.P. Pai, D.I. Kochubey, P.V. Berdnikova, V.V. Kanazhevskiy, I.Y. Prikhod'ko, Y.A. Chesalov. Structure and properties of tungsten peroxopolyoxo complexes – Promising catalysts for organics oxidation. I. Structure of peroxocomplexes studied during the stepwise synthesis of tetra(diperoxotungsten)phosphate-tetra-n-butyl ammonium // *J. Mol. Catal. A-Chem.* - 2010. - Vol. 332. - № 1. - P. 122-127.
245. 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 & Coatings Technology*. - 2019. - Vol. 362. - P. 132–140.
246. Brown K.N., Espenson J. H. Stepwise Oxidation of Thiophene and Its Derivatives by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioxorhenium (VII) // *Inorg. Chem.* - 1996. - Vol. 35. - P. 7211-7216.
247. 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. -Vol. 44. - № 16. - P. 6402-6410

248. 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. - Vol. 287. - P. 5-12.
249. HongyingLü., JinboGao., Zongxuan Jiang., Fei Jing., Yongxing Yang., Gang Wang., Can Li. 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. – Vol 239. – P. 369-375.
250. Mahdieh Safa., Babak Mokhtarani., Hamid Reza Mortaheb., Kurosh Tabar Heidar., Ali Sharifi., Mojtaba Mirzaei. Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using a Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported on Silica Gel // Energy Fuels. – 2017. – Vol 31. – P. 10196-10205.
251. Susana O. Ribeiro., Carlos M. Granadeiro., Marta C. Corvo., João Pires., José M. Campos-Martin., Baltazar de Castro., Salette S. Balula. Mesoporous Silica vs. Organosilica Composites to Desulfurize Diesel // Front Chem. – 2019. – Vol 7. – P. 756.
252. Granadeiro, Carlos & Ferreira, Pedro & Julião, Diana & Álvares-Ribeiro, Luís Miguel & Valença, Rita & Ribeiro, Jorge & Gonçalves, Isabel & Castro, Baltazar & Pillinger, Martyn & Cunha Silva, Luís & Balula, Salette. Efficient Oxidative Desulfurization Processes Using Polyoxomolybdate Based Catalysts // Energies. – 2018. – Vol 11 – P. 1696.
253. Wang, H., Jibrin, I. & Zeng, X. Catalytic oxidative desulfurization of gasoline using phosphotungstic acid supported on MWW zeolite // Front Chem. – 2020. – Vol 14. – P. 546-560.
254. Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Sigeev A.S., Maslakov K.I., Zelikman V.M., Beletskaya I.P. Highly efficient Sandmeyer reaction on immobilized Cu I /Cu II -based catalysts // Mendeleev Communications. - 2018. - Vol. 28. - № 3. - P. 261-263.
255. Kong L., Li G., Wang X. Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Oxidation of Thiophene over TS-1 Using H_2O_2 Under Mild Conditions // Catalysis Letters. - 2004. - Vol. 92. - № 3 - P. 163–167.
256. Wink D.A., Wink C.B., Nims R., Ford P.C. Oxidizing Intermediates Generated in the Fenton Reagent: Kinetic Arguments against the Intermediacy of the Hydroxyl Radical. Environmental health perspectives // Catalysis Letters. - 1994. - Vol. 102. - № 3 - P. 11-5.
257. Palominos R., Freer J, Mondaca M.A., Mansilla H.D. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine // Photochem. Photobiol. A: Chem. - 2008. - Vol. 193. - P. 139-145.
258. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики // Высшая школа. -1984. - 463 С.

259. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия С. - 2003. - Vol. 12. - P. 2118-2136.
260. Nehlsen, J., Benziger, J., Kevrekidis, I. (2006). Oxidation of Aliphatic and Aromatic Sulfides Using Sulfuric Acid // Industrial & Engineering Chemistry Research. . - 2006. - Vol. 45. - P. 518-524.
261. Y. Zhou, G. Chen, Z. Long, J. Wang. Recent advances in polyoxometalate-based heterogeneous catalytic materials for liquid-phase organic transformations// RSC Adv. - 2014. -Vol 4. -P. 42092-42113.
262. Yu Takano, K. N. Houk. Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules // J. Chem. Theory Comput. - 2005. - Vol. 1. - P. 70-77.