

Окислительное обессеривание дизельной фракции с использованием катализаторов на основе оксидов переходных металлов, алюминия и SBA-15

О.О. Гуль^{1*}; П.Д. Домашкина¹, канд. хим. наук; А.В. Акопян¹, д-р хим. наук; Р.С. Борисов², канд. хим. наук; А.В. Анисимов¹, д-р хим. наук

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991, Россия;

²Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, 119991, Россия

*E-mail: lesi00gul@gmail.com

DOI: 10.31044/1684-5811-2024-25-9-333-342

Поступила в редакцию 24.04.2024

После доработки 02.05.2024

Принята к публикации 25.05.2024

Исследование проводилось на катализаторах, содержащих оксиды вольфрама, молибдена и алюмосиликата SBA-15, в процессе окисления модельной смеси ДБТ с высоким содержанием серы и дизельной фракции. В исследовании были применены методы низкотемпературной адсорбции—десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной спектроскопии (ИК) и термопрограммируемой десорбции аммиака. В работе подобраны условия окисления модельной смеси, имитирующей состав реального топлива и дизельной фракции.

Ключевые слова: дизельная фракция, оксид вольфрама, SBA-15, дибензотиофен, пероксид водорода, окислительное обессеривание.

Введение

Серьезной проблемой современной нефтепереработки при использовании больших объемов жидкого топлива в транспортной отрасли является наличие незначительного количества сероорганических соединений. Это приводит к резкому снижению активности катализаторов и негативно влияет на окружающую среду ввиду образования оксидов серы

(SO_x) и формирования кислотных дождей, негативно влияющих на биосферу [1].

Существуют два основных способа обессеривания топлива: гидроочистка с использованием водорода и безводородные методы. Гидроочистка представляет собой каталитический процесс, направленный на снижение содержания серы путем гидрогенолиза сернистых соединений, который проводится при температуре 300—400 °С и давлениях водорода от 30 до 130 атмосфер. Гидроочистка успешно удаляет алифатические и ациклические сернистые соединения, такие как тиолы, сульфиды и дисульфиды, но она менее эффективна в удалении ароматических органических соединений серы, таких как бензотиофены (БТ), дибензотиофены (ДБТ) и их алкилзамещенные. Причина этого заключается в стерических препятствиях и низкой реакционной способности данных соединений при взаимодействии с катализаторами гидроочистки [2].

Ввиду мягких условий реакции окислительное обессеривание становится объектом все большего внимания. В данном

процессе используются в качестве окислителя доступные пероксид водорода или кислород воздуха при низких температурах ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) и атмосферном давлении [3]. В процессе окислительного обессеривания ароматические сульфиды окисляются до соответствующих сульфонов, которые являются важными соединениями для производства средств защиты растений, покрытий, фармацевтических препаратов и др. Благодаря их большей полярности и меньшей энергии адсорбции они могут быть легко отделены от очищаемых нефтяных фракций [4]. Катализаторы окислительного обессеривания делятся на две группы: гомогенные и гетерогенные. Последние предпочтительнее из-за простоты отделения от реакционной смеси, низкой стоимости и отсутствия проблем с массопереносом. При выборе гетерогенного катализатора важными характеристиками являются высокая площадь поверхности носителя, что способствует более эффективному взаимодействию с другими материалами, а также химическая и термическая стабильность. Наиболее востребованные носители, применяемые для получения гетерогенных катализаторов окислительного обессеривания, включают ионные жидкости [5], углеродные материалы [6], полиоксометаллаты [7], оксиды переходных металлов [8] и металлоорганические каркасы [9, 10].

Для приготовления гетерогенных катализаторов окислительного обессеривания широко используются пористые подложки, на которых наносятся оксиды переходных металлов — молибдена, титана, ванадия и вольфрама, которые проявляют высокую активность в окислительных реакциях. Такими пористыми материалами являются *ZSM-5* [11], *ZSM-11* [12], *SAPO-11* [13], *TS-1* [14] и *HMS* [15]. Особый интерес среди пористых материалов представляет *SBA-15* благодаря простому методу син-

теза, доступности сырья, а также высокой площади поверхности, большому объему пор и структурной стабильности. Среди мезопористых кремнеземных материалов *SBA-15* является наиболее изученным в качестве носителя гетерогенных катализаторов и адсорбента в процессе окислительного обессеривания [10].

Модификация поверхности *SBA-15* различными функциональными группами позволяет регулировать разнообразные свойства носителя и повышать активность и селективность катализатора [16]. Известно, что гетерогенные катализаторы, содержащие вольфрам, проявляют более высокую активность в процессе окислительного обессеривания по сравнению с другими металлическими катализаторами, а результатом модификации поверхности *SBA-15* функциональными группами, включающими вольфрам, может быть создание активного и селективного катализатора процесса окислительного обессеривания [17]. Окисление соединений серы происходит быстрее в кислой среде [18], поэтому при формировании гетерогенного катализатора встраиванием алюминия в каркас *SBA-15* может появляться у него как брønстедовская, так и льюисовская кислотности. Кислотность носителя может оказывать влияние на взаимодействие между активными веществами и поверхностью катализатора, влияя на дисперсность и восстанавливаемость активных центров [19].

В представленном исследовании впервые оценено влияние совместного содержания вольфрама и алюминия в гетерогенном катализаторе с носителем *SBA-15* на процесс окислительного обессеривания дизельной фракции. Вольфрам способствует образованию активных пероксокомплексов в реакциях окисления пероксидом водорода, а алюминий играет важную роль в формировании кислотных центров в составе катализатора.

Экспериментальная часть

Изучение активности гетерогенных катализаторов проводилось на модельной смеси, представляющей собой раствор в додекане с начальным содержанием серы 0,05% (мас.), ДБТ (98%, *SigmaAldrich*) и прямогонной негидроочищенной дизельной фракции Московского НПЗ с общим содержанием серы 10152 ppm. В качестве окислителя применяли пероксид водорода (50%) фирмы Праймкемикалсгруп, в качестве экстрагирующих компонентов использовали ацетонитрил (99,8%, *SigmaAldrich, anhydrous*) и метанол (*Spectrum, HPLCgrade*).

Методика окисления модельной смеси на основе ДБТ в додекане

5 мл модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы 10000 ppm окисляли в присутствии 1—3% (мас.) катализатора и 50%-ного водного пероксида водорода при соотношении окислителя к сере 4:1 (мольн.). Для преодоления слипания катализатора в присутствии большого количества окислителя на водной основе в реакционную смесь добавляли 1—3 мл ацетонитрила (ACN).

Методика окисления прямогонной негидроочищенной дизельной фракции

5 мл дизельной фракции окисляли в присутствии 3% (мас.) катализатора, четырехкратного избытка окислителя пероксида водорода и 3 мл ACN.

Синтезированный SBA-15 был модифицирован изопропоксидом алюминия в кислой среде по методике, описанной в [18], готовый катализатор содержит в своем составе 5% (мас.) алюминия.

Алюмосодержащий носитель был модифицирован оксидами переходных металлов — вольфрама и молибдена — с использованием метода одностадийной пропитки по влагоемкости. Содержание вольфрама и молибдена в составе катализатора состав-

ляло 5% (мас.), в качестве источника вольфрама был использован пентавольфрамат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O})$, а в качестве источника молибдена — гептамолибдат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Для приготовления катализатора к растворам гептамолибдата и пентавольфрамата аммония добавляли по 1 г носителя, затем смесь перемешивали на роторном испарителе в течение 2 ч при 60 °С и сушили при 80—110 °С в течение 16 ч. Полученный образец далее подвергался прокаливанию в муфельной печи при 550 °С в течение 5 ч при скорости нагрева 5 °С/мин.

Исходные смеси и продукты реакции анализировали на газожидкостном хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры до 250 °С, колонка *Zebtron* длиной 30 мм и диаметром 0,32 мм, скорость нагрева колонки 20 °С/мин в диапазоне от 100 до 250 °С. Жидкая фаза — ZB-1, газ-носитель — азот с объемной скоростью потока 30 мл/мин при давлении 200 кПа.

Для определения общего содержания серы в углеводородных фракциях использовался анализатор серы в нефтепродуктах АСЭ-2. Работа прибора основана на применении метода рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии, который является стандартным для определения массовой доли серы в дизельном топливе и неэтилированном бензине. Анализатор позволяет определять содержание серы в диапазоне от 7 до 50 000 ppm.

Спектры ИК регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре *Nicolet IR200 ThermoScientific* (США) с использованием кристалла ZnSe для метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Анализ микроструктуры образцов был выполнен на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) *Hitachi TM3030*.

Определение кислотности образцов проводилось с использованием *Micromeritics*

AutoChemHP2950 в кварцевом реакторе. Насыщение производилось аммиаком, разбавленным азотом, при 100 °С в течение 30 мин. Физически адсорбированный аммиак удалялся при 100 °С с потоком азота со скоростью 50 мл/мин в течение 30 мин. Для изотермической десорбции аммиака (ТПД-NH₃) температура постепенно повышалась до 700 °С со скоростью 10 градусов в мин.

Результаты и их обсуждения

Для окисления модельной смеси на основе ДБТ в додекане были выбраны наиболее перспективные гетерогенные катализаторы, содержащие переходные металлы (молибден, вольфрам) в виде оксидов, нанесенные на мезопористый алюмосиликат *Al-SBA-15* и обладающие высокой активностью и стабильностью. Вольфрам и молибден в составе катализаторов обеспечивают образование активных пероксокомплексов, в то время как алюминий обеспечивает наличие кислотных центров Бренстеда и Льюиса в составе катализатора. Основываясь на ранее полученных результатах исследования

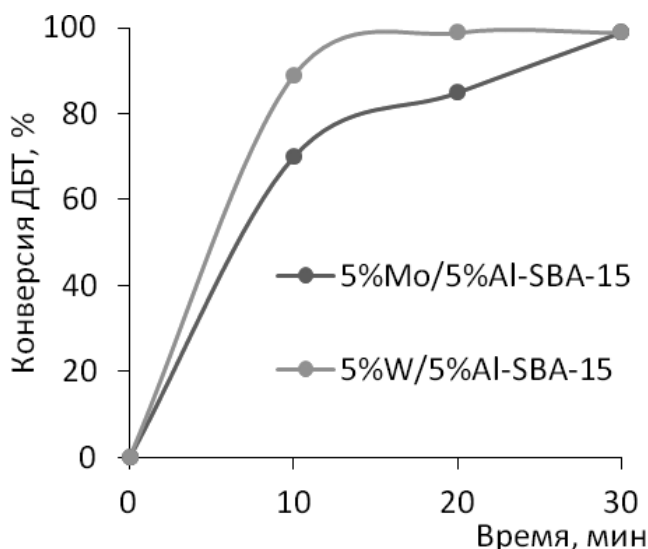


Рис. 1. Влияние оксида переходного металла на конверсию ДБТ.
Условия окисления: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.), 0,5% (мас.), 60 °С

активности 1%*Al-SBA-15* [18], в данной работе при окислении высокосернистой модельной смеси и дизельной фракции было решено увеличить содержание алюминия до 5% (мас.). Количество переходных металлов в составе катализатора составляло 5% (мас.).

Сравнение активности алюмосиликатов, содержащих оксиды молибдена и вольфрама

Активность оксидов молибдена и вольфрама была исследована при окислении модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы 500 ppm в ранее подобранных условиях реакции [18]. Из полученных данных видно, что алюмосиликат, содержащий оксид вольфрама, уже за 20 мин позволяет достичь полной конверсии ДБТ (рис. 1). Большая активность катализатора 5%W/5%*Al-SBA-15* связана с его большей удельной каталитической активностью, равной $4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а активность 5%Mo/5%*Al-SBA-15* достигает величины $2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Для дальнейшего исследования каталитической активности и физико-химических характеристик был выбран показавший более высокую активность катализатор 5%W/5%*Al-SBA-15*.

Присутствие алюминия в составе носителя *SBA-15* в количестве 5% (мас.) приводит к росту кислотности катализатора с 0,032 ммоль NH₃/г, характерной для немодифицированной *SBA-15*, до 0,533 ммоль NH₃/г. Структурные особенности мезопористых носителей на основе *SBA-15* были оценены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Изотермы адсорбции/десорбции всех синтезированных носителей соответствуют изотерме IV типа, отвечающей мезопористым материалам, с выраженной петлей гистерезиса (рис. 2).

В таблице уменьшение площади поверхности и объема пор связано с нанесением оксидов металлов на поверхность носителя,

которые в процессе нанесения располагаются в порах *SBA-15*.

Присутствие функциональных групп Si—O—Si в диапазоне 980—1050 и 805 см⁻¹ и Si—O—M в области 960—980 см⁻¹ подтверждено методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 3, а) [20, 21].

По данным ЯМР Al²⁷, в структуре носителя *Al-SBA-15* атомы алюминия присутствуют в виде тетраэдрически скоординированных групп AlO₄ при 50 ppm, отвечающих за кислотность Льюиса, и шести координированных октаэдров AlO₆ при 0 ppm вне каркаса носителя, формирующих кислотные центры типа Бренстеда (см. рис. 3, б) [22].

Поданным метода просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4), 5%W/5%Al-*SBA-15* имеет гексагональные поры в двумерном массиве с длинными одномерными каналами (группа плоскостей *р6mm*) [23]. Каналы связаны между собой небольшими микропорами, катализатор имеет в основном мезопористую структуру и обладает небольшим количеством микропор. Большой размер пор материала способствует уменьшению диффузионного барьера для реагентов и продуктов реакции.

ДБТ в модельной смеси с содержанием серы 500 ppm может быть полностью окислен за 20 мин при четырехкратном избытке окислителя пероксида водорода к сере. При увеличении содержания серы до 1000 ppm конверсия ДБТ снижается до 72% за счет блокирования пор катализатора исходными и окисленными соединениями серы

Структурные характеристики полученных катализаторов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, А
<i>SBA-15</i>	575	0,530	45
5%Al- <i>SBA-15</i>	369	0,435	45
5W%/5%Al- <i>SBA-15</i>	350	0,422	43

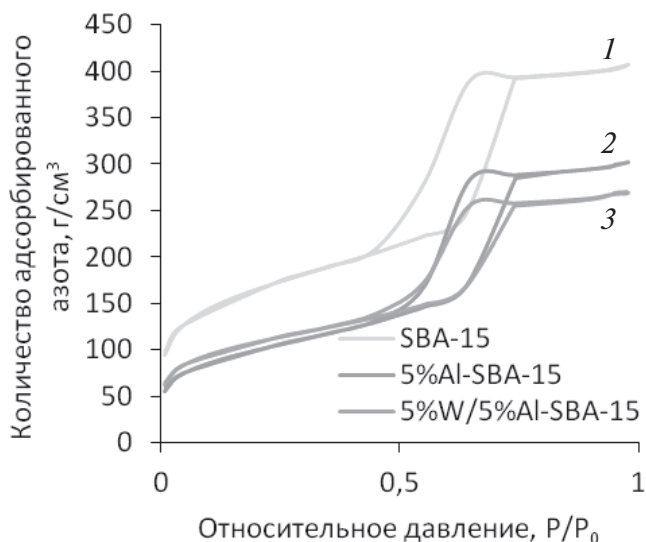


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции образцов *SBA-15* (1), 5%Al-*SBA-15* (2), 5%W/5%Al-*SBA-15* (3)

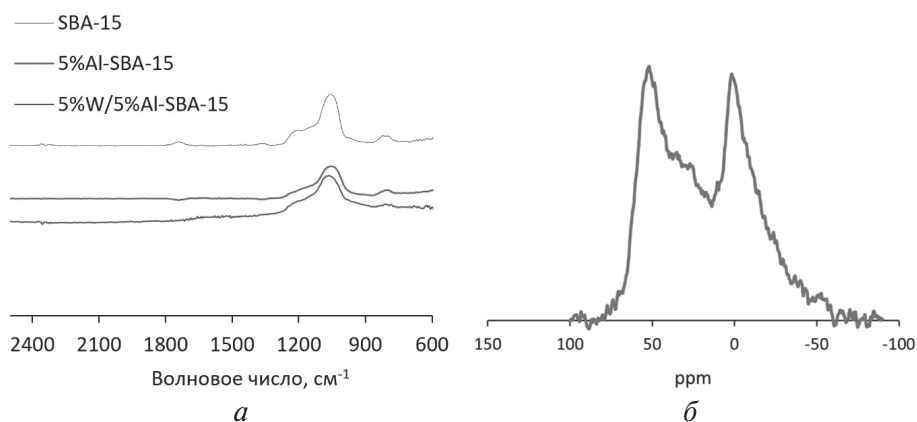


Рис. 3. ИК-спектры образцов *SBA-15*, 5%Al-*SBA-15*, 5%W/5%Al-*SBA-15* (а); ЯМР Al²⁷ спектр катализатора 5%Al-*SBA-15* (б)

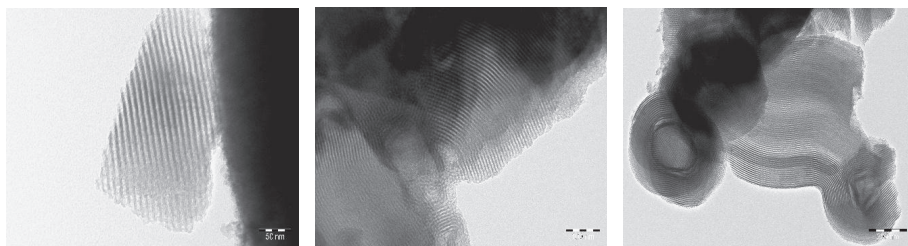


Рис. 4. Снимки ПЭМ катализатора 5%W/5%Al-*SBA-15*

(рис. 5, а). При увеличении содержания ДБТ в смеси требуется больше окислителя по отношению к сере, а водная среда окислителя затрудняет диффузию ДБТ в поры катализатора из-за ее более полярной природы по сравнению с ДБТ. Поэтому для преодоления этой проблемы в реакционную смесь добавляли ацетонитрил, что позволило частично удалить воду и окисленные продукты с поверхности катализатора. В результате процессы экстракции и окисления происходят одновременно внутри системы, что существенно увеличивает конверсию ДБТ при обессеривании модельного топлива [24].

При росте содержания серы до 10 000 ppm процесс окислительного обессеривания значительно тормозится. Помимо частичной блокировки пор катализатора снижение конверсии сернистого соединения обусловлено тем, что большее содержание серы требует увеличения объема водного раствора окислителя. Присутствие воды в реакционной смеси приводит к агрегации частиц катализатора, что снижает доступность активных центров катализатора, при этом добавление ацетонитрила может частично удалять воду с поверхности катализатора. В работе проведено исследование влия-

ния количества ацетонитрила на конверсию ДБТ при увеличении содержания серы в модельной смеси до 10000 ppm в присутствии 3% (мас.) катализатора. На рис. 5, б отчетливо видно, что наилучшие результаты достигаются при увеличении количества добавляемого ацетонитрила до 3 мл. Таким образом, основываясь на полученных результатах окисления модельной смеси, подобраны оптимальные условия: температурный режим, количество окислителя, катализатора и ацетонитрила для достижения наибольшей конверсии ДБТ, присутствующего в составе дизельной фракции.

При окислении реальной дизельной фракции при атмосферном давлении органические соединения серы окисляются в присутствии пероксида водорода и катализатора, превращаются сначала в сульфоксиды, а затем в более полярные сульфоны. Затем эти окисленные соединения серы удаляются из нефтяной фракции экстракцией полярным экстрагентом (метанол, ацетонитрил, диметилформамид) [25].

Подтверждением этого служат данные ИК-спектроскопии, согласно которым в ИК-спектрах окисленной дизельной фракции были обнаружены полосы при 1166 и 1286 см^{-1} , соответствующие сульфониль-

ной группе, которые отсутствуют в ИК-спектре исходной неокисленной дизельной фракции [26].

Для оценки экстрагирующей способности метанола был выполнен эксперимент по холостой экстракции без присутствия окислителя и катализатора. При использовании соотношения метанола к модельной смеси 1:1 наблюдалось снижение содержания сернистых соединений

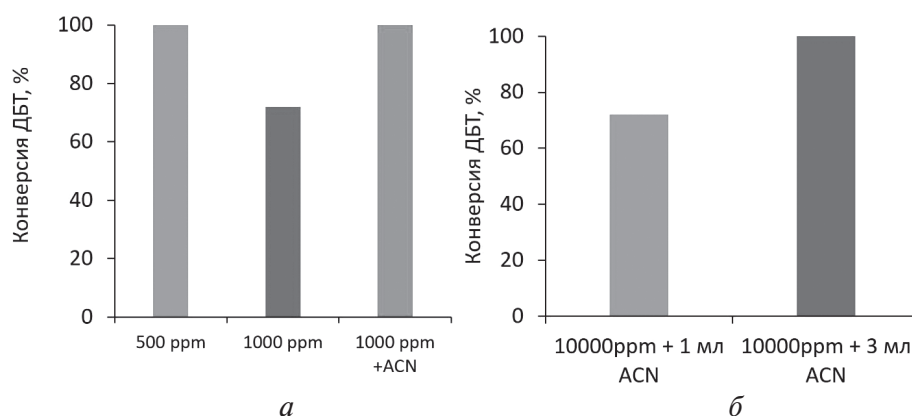


Рис. 5. Влияние количества серы на конверсию ДБТ (а):
условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мол), катализатор 0,5% (мас.), 60 °С, 20 мин, ACN.

Влияние количества ACN на конверсию ДБТ (б):
условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мол), катализатор 3% (мас.), 60 °С, 60 мин, 3 мл ACN

во фракции с 10152 ppm до 9029 ppm (рис. 6, а), то есть не превышало 10%.

Учитывая, что количество катализатора является одним из главных факторов в окислительном обессеривании, была проведена оценка влияния количества катализатора на степень обессеривания дизельной фракции. Повышение содержания катализатора от 3 до 5% (мас.) по отношению к сырью способствует лишь незначительному повышению степени обессеривания (см. рис. 6, б), а дальнейшее повышение содержания катализатора нецелесообразно, поскольку в присутствии большего количества вольфрама начинается неконтролируемое разложение пероксида водорода.

При использовании четырехкратного избытка окислителя по отношению к сере конверсия сернистых соединений, входящих в состав дизельной фракции, составила 72% за два часа реакции (рис. 7, а). При снижении содержания окислителя катализатор не обладает достаточной активностью для достижения такой же конверсии сернистых соединений, а увеличение избытка окислителя до шестикратного уменьшает конверсию до 67%. Это связано с тем, что водная среда, в которой растворен окислитель, способствует слипанию частиц катализатора, что ограничивает доступ субстрата к активным центрам катализатора.

В присутствии синтезированного катализатора при четырехкратном избытке пероксида водорода при 80 °С удается добиться степени обессеривания 72% (см. рис. 7, б). Уже за 2 часа достигается максимально возможная в данных условия конверсия сернистых соединений дизельной фракции, так как в составе топлива имеются полиароматические соединения, малоактивные в окислении и блокирующие поры катализатора.

В оптимальных условиях окисления дизельной фракции было исследовано влияние типа оксида переходного метал-

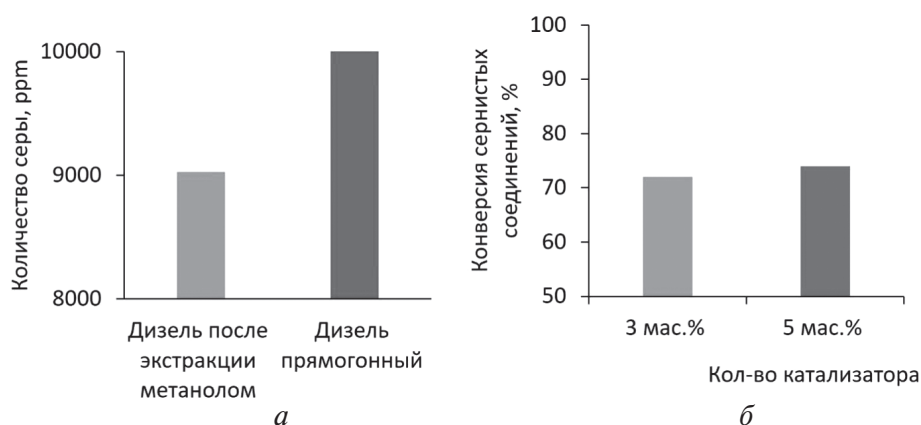


Рис. 6. Экстракция метанолом дизельной фракции, метанол:дизель = 1:1 (а). Влияние количества катализатора на конверсию сернистых соединений (б): условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2\text{:S} = 4\text{:1}$ (мольн.), катализатор 3% (мас.), 80 °С, 120 мин, ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1

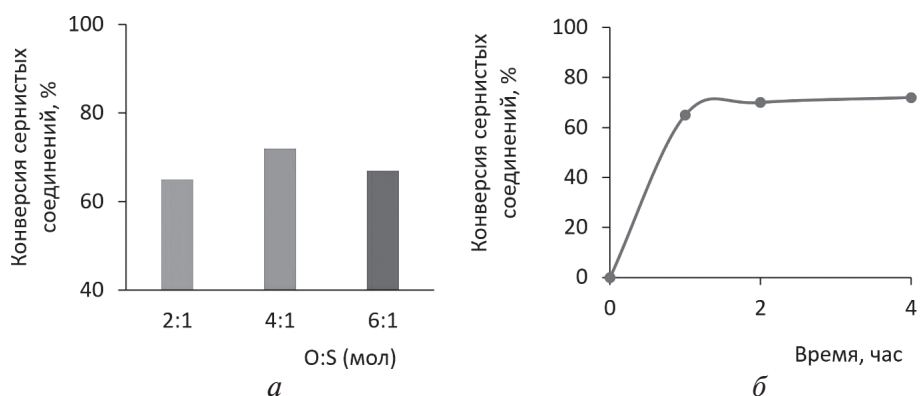


Рис. 7. Влияние количества окислителя на конверсию сернистых соединений (а): условия окисления: катализатор 3% (мас.), 80 °С, 120 мин, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1. Влияние продолжительности реакции на конверсию сернистых соединений дизельной фракции (б): условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2\text{:S} = 4\text{:1}$ (мольн.), катализатор 3% (мас.), 80 °С, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1

ла на конверсию сернистых соединений (рис. 8, а). Из полученных данных видно, что алюмосиликат, содержащий оксид вольфрама, оказывает более эффективное воздействие на сернистые компоненты дизельной фракции, чем оксид молибдена, что еще раз подтверждает сделанные ранее выводы (см. рис. 1).

Регенерация катализатора

Регенерацию использованного гетерогенного катализатора проводили промыванием ацетоном с последующей сушкой катализатора на воздухе. После пяти циклов катализатор продолжает активно участвовать в окислении сернистых соединений дизельной фракции (см. рис. 8, б), что указывает на возможность его многократного использования без заметного снижения активности (с 72 до 68%) в окислительном процессе.

В процессе окисления ДБТ и его алкильные производные превращаются в соответствующие сульфоны. Подтверждением этого служат данные ИК-спектроскопии, согласно которым в ИК-спектрах окисленной дизельной фракции были обнаружены

полосы при 1166 и 1286 см^{-1} , соответствующие сульфонильной группе, которые отсутствуют в ИК-спектре исходной неокисленной дизельной фракции (рис. 9) [26].

Методом хромато-масс-спектрометрии была исследована дизельная фракция до и после окисления, согласно данным которого в составе исходной неокисленной фракции присутствуют ДБТ и его С1, С2 и С3 алкилзамещенные, практически исчезающие из смеси после процессов окисления и экстракции продуктов окисления сернистых соединений метанолом. Таким образом, метод хромато-масс-спектрометрии позволяет проводить детальное исследование состава сернистых соединений дизельной фракции до и после реакций окисления, что может быть полезным для определения эффективности процессов сеороочистки.

Заключение

В работе впервые исследовано влияние условий окисления прямогонной негидроочищенной дизельной фракции в присутствии вольфрамсодержащего алюмосиликата. Показано, что совместное действие вольфрама и алюминия позволяет достичь высокой

степени конверсии сернистых соединений дизельной фракции уже при четырехкратном избытке пероксида водорода. Подобраны оптимальные условия окисления высокосернистой модельной смеси на основе ДБТ и дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализатора 5%W/5%Al-SBA-15 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мол), катализатор 3% (мас.),

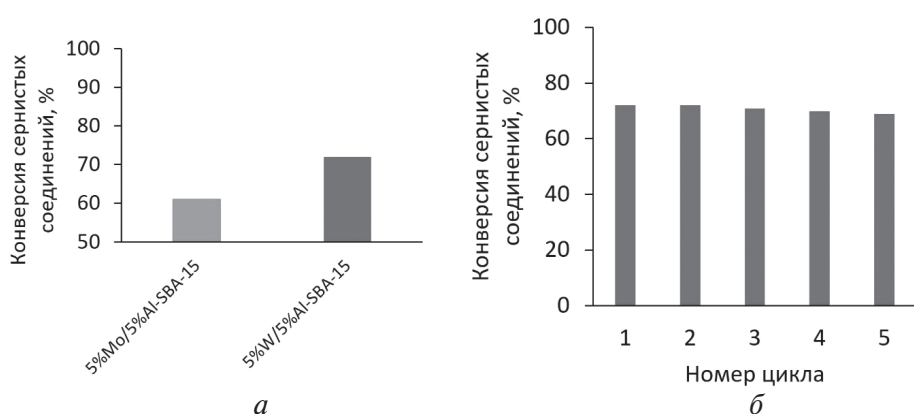


Рис. 8. Влияние типа оксида переходного металла на конверсию сернистых соединений дизельной фракции (а): условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мол), катализатор 3% (мас.), 80 °С, 3 мл АСN, метанол:дизельная фракция = 1:1.

Влияние количества циклов катализатора на конверсию сернистых соединений дизельной фракции (б): $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мол), катализатор 3% (мас.), 80 °С, 3 мл АСN, метанол:дизельная фракция = 1:1

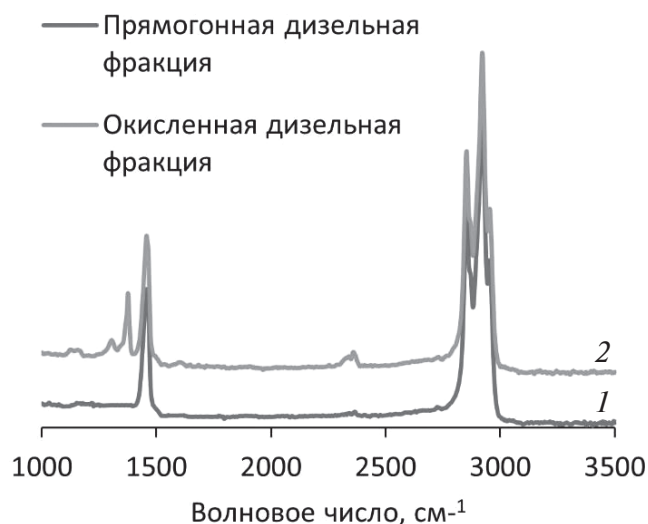


Рис. 9. ИК-спектры прямогонной (1) и окисленной дизельной (2) фракций

80 °С, 3 мл АСН, метанол:дизельная фракция = 1:1).

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-6.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shafiq I., Hussain M., Shafique S., Rashid R., Akhter P., Ahmed A., Jong-Ki J., Park Y.K. Oxidative desulfurization of refinery diesel pool fractions using LaVO_4 photocatalyst // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. V. 98. P. 283–288.
- 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. 2020. V. 36. N 7. P. 831–858.
- Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G. Recent advances in catalytic oxidative desulfurization of fuel oil — A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2022. V. 112. P. 20–36.
- Liu J., Zhang L., Zhu J., Cheng H., Hua M., Liu H., Zhu W., Liu J. Size-dependent surface electronic structure of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ for ultra-deep aerobic oxidative desulfurization of diesel // Chemical Engineering Science. 2023. V. 275. P. 118749.
- Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X., Yu G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review // Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers. 2016. V. 62. P. 84–97.
- Zou J., Lin Y., Wu S., Zhong Y., Yang C. Molybdenum dioxide nanoparticles anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as oxidative desulfurization catalysts: role of electron transfer in activity and reusability // Advanced Functional Materials. 2021. V. 31. N 22. P. 2100442.
- Ahmadian M., Anbia M. Oxidative desulfurization of liquid fuels using polyoxometalate-based catalysts: a review // Energy & Fuels. 2021. V. 35. N 13. P. 10347–10373.
- Chen L., Yuan Z.Y. Design strategies of supported metal-based catalysts for efficient oxidative desulfurization of fuel // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2022. V. 108. P. 1–14.
- Nugmanova A.G., Safonova E.A., Baranchikov A.E., Tameev A.R., Shkolin A.V., Mitrofanov A.A., Eliseev A.A., Meshkov I.N., Kalinina M.A. Interfacial self-assembly of porphyrin-based SURMOF/graphene oxide hybrids with tunable pore size: an approach toward size-selective ambivalent heterogeneous photocatalysts // Applied Surface Science. 2022. V. 579. P. 152080.
- Haghighi M., Gooneh-Farahani S. Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues // Environmental Science and Pollution Research. 2022. V. 27. P. 39923–39945.
- Li J., Liu Z., Hu G., Gao R., Zhang R., Zhao J. Heteropolyacids supported on micro/mesoporous materials PMoW@HKUST-1@ZSM-5-MCM-41: Effective catalyst for oxidative desulfurization with oxygen // Molecular Catalysis. 2021. V. 504. P. 111419.
- Haghighi M., Gooneh-Farahani S. Synthesis and Improvement of the ZSM-11 Zeolite Characteristics with Transition Metals for Its Catalytic Application in Oxidative Desulfurization // Nashrieh Shimi vaMohandesi Shimi Iran. 2021. V. 40. N 3. P. 89–102.
- Jabaar G.K., Al-Jendeel H.A., Alsheikh Y.A. Desulphurization of Simulated Oil Using SAPO-11 with CNTs as Adsorbent: A Kinetic Study // Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. 2023. V. 24. N 3. P. 69–77.
- Yang G., Han J., Liu Y., Qiu Z., Chen X. The synthetic strategies of hierarchical TS-1 zeolites for the oxidative desulfurization reactions // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2020. V. 28. N 9. P. 2227–2234.
- Wang F., Xiao K., Shi L., Bing L., Han D., Wang G. Catalytic oxidative desulfurization of model fuel utilizing functionalized HMS catalysts: characterization, catalytic activity and mechanistic studies // Reaction Chemistry & Engineering. 2021. V. 6. N 2. P. 289–296.
- Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // Nanoscale. 2020. V. 12. N. 21. P. 11333–11363.
- An H., Liu Z., Fang X., Feng Z., Duan X. Kinetic study of CO_2 gasification on coal char and extraction residue char from direct coal liquefaction // International Journal of Energy Research. 2021. V. 45. N 3. P. 3750–3760.
- Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep

- oxidative desulfurization of model fuels // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34. N 11. P. 14611—14619.
19. Rajendran A., Cui T.Y., Fan H.X., Yang Z.F., Feng J., Li W.Y. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. V. 8. N 5. P. 2246—2285.
 20. Zhang M., Zhu W., Li H., Li M., Yin S., Li Y., Wei Y., Li H. Facile fabrication of molybdenum-containing ordered mesoporous silica induced deep desulfurization in fuel // *Colloids Surf. A*. 2016. V. 504. P. 174—181.
 21. Kumaravel S., Thiripuranthagan S., Durai M., Erusappan E., Vembuli T. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over Sn/Al-SBA-15 catalysts // *New Journal of Chemistry*. 2020. V. 44. N 20. P. 8209—8222.
 22. Rakngam I., Osakoo N., Wittayakun J., Chanlek N., Pengsawang A., Sosa N., Butburee T., Faungnawakij K., Khemthong P. Properties of mesoporous Al-SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural // *Microporous Mesoporous Materials*. 2021. V. 317. P. 110999.
 23. Zhang F., Yan Y., Yang H., Meng Y., Yu C., Tu B., Zhao D. Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15 // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. P. 8723—8732.
 24. Julião D., Gomes A.C., Cunha-Silva L., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., de Castro B., Gonçalves I.S., Balula S.S. A sustainable peroxophosphomolybdate/ H_2O_2 system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 589. P. 117154.
 25. Albayrak A.T., Tavman A. Sono-oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous and homogeneous catalysts: A comprehensive review // *Ultrasonics sonochemistry*. 2022. V. 83. P. 105845.
 26. Wang J., Yang B., Peng X., Ding Y., Yu S., Zhang F., Zhang L., Wu H., Guo J. Design and preparation of polyoxometalate-based catalyst [MIMPs] $3PMo_6W_6O_{40}$ and its application in deep oxidative desulfurization with excellent recycle performance and low molar O/S ratio // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 429. P. 32446.

ВНИМАНИЕ! ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ!

При представлении статьи в редакцию необходимо соблюдать следующие условия для учета в системе РИНЦ:

- указывать достоверное место работы автора (точное название организации, совпадающее с названием, зарегистрированным на сайте <http://elibrary.ru>);
- библиографические ссылки давать **без ошибок** (название статьи, полное название журнала, год, том, номер издания, страницы).

При несовпадении представленных и учтенных в elibrary данных автора система на запросы НЕ отвечает, т.к. не находит этих данных на своем портале.

В этом случае редакция не принимает никаких претензий.