

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ДВУМЯ ТИПАМИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

© 2022 г. А. В. Акопян<sup>1,\*</sup>, Е. А. Есева<sup>1</sup>, Н. В. Арзьева<sup>1</sup>, М. Ю. Таланова<sup>1</sup>, П. Д. Поликарпова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,  
г. Москва, 199991 Россия

\*E-mail: arvchem@yandex.ru

Поступила в редакцию 17 ноября 2021 г.

После доработки 28 декабря 2021 г.

Принята к публикации 28 января 2022 г.

Исследован процесс окислительного обессеривания прямогонной бензиновой фракции в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего два активных центра. Показано, что сочетание кислотной компоненты и переходного металла позволяет получить эффективный катализатор окислительного обессеривания состава НРМо–НК–SBA-15, в котором носитель SBA-15 представляет собой мезопористый упорядоченный кремнезем. При этом фрагменты никотиновой кислоты, связанные с носителем SBA-15 и анионом фосфорномолибденовой кислоты посредством ковалентных и ионных связей, соответственно, предотвращают вымывание активной фазы фосфорномолибдата, тем самым сохраняя эффективность катализатора по меньшей мере в течение 5 циклов окисления/регенерации. Подобраны условия получения бензиновой фракции с ультранизким содержанием серы (5 ppm).

**Ключевые слова:** окислительное обессеривание, пероксид водорода, бензиновая фракция, гетерогенные мезопористые катализаторы

**DOI:** 10.31857/S0028242122010051

Рост объемов добычи углеводородных ресурсов ведет к снижению качества добываемой нефти, в частности, повышению содержания в ней асфальто-смолистых соединений и серы [1]. Сернистые соединения в нефти оказывают значительное негативное воздействие как на окружающую среду, так и на условия переработки высокосернистых нефтей [2]. Рост содержания сераорганических соединений в нефти и нефтепродуктах в сочетании с жесткими экологическими требованиями к остаточному содержанию общей серы в моторных топливах создают новые задачи для нефтепереработки.

На сегодняшний день наиболее распространенным методом снижения содержания серы в нефтепродуктах является гидроочистка [3]. Оптимизация условий проведения процесса в сочетании с развитием катализаторов гидроочистки на сегодняшний день позволяют очищать сырье до требуемых пока-

зателей по содержанию серы в моторных топливах. В то же время растет интерес исследователей и к альтернативным безводородным методам снижения содержания серы, среди которых наибольшее распространение получил метод окислительного обессеривания [4, 5]. Интерес к безводородным методам обусловлен существенно более мягкими, по сравнению с гидроочисткой, условиями проведения процесса, а также отсутствием необходимости в водороде, которого нет на небольших нефтеперерабатывающих предприятиях. Следует отметить, что за последние 20 лет количество публикаций по теме окислительного обессеривания растет в геометрической прогрессии [2].

В литературе известно много типов катализаторов, способных к эффективному окислению модельной смеси серосодержащего субстрата до соответствующего сульфона [6]. В частности, высокую

активность проявляют соединения переходных металлов, способных к образованию пероксокомплексов [7, 8], ионные жидкости [9], кислоты Бренстеда [10], полиоксометаллаты [11] и т.д. Тем не менее, при окислении серосодержащих субстратов в реальных углеводородных фракциях зачастую катализаторы показывают меньшую эффективность. Это может быть связано с рядом причин, в том числе с наличием в составе фракции сераорганических соединений со стерическими затруднениями, напр. с разветвленными акликильными группами у атома серы. Другой проблемой могут стать побочные процессы окисления углеводородных компонентов нефтяных фракций, например, алкилароматических и нафтеновых соединений, что ведет к повышенному расходу окислителя и оказывает негативное влияние на качество фракции.

В работе [12] показано, что сочетание в катализаторе соединений молибдена с муравьиной кислотой приводит к снижению содержания серы в образце прямогонной бензиновой фракции до ультра-низких значений (менее 10 ppm). Однако применение жидкофазных катализаторов и муравьиной кислоты создает значительные ограничения при масштабировании такого процесса, в связи с трудностью повторного применения такого катализатора, а также необходимостью его безопасной утилизации. Поэтому актуальной становится разработка не уступающих по эффективности гетерогенных катализаторов, в которых соединения молибдена и кислотная составляющая будут иммобилизованы на поверхности носителя с развитой поверхностью. Такой подход позволил бы существенно повысить срок службы катализатора.

Ранее было показано, что катализатор, содержащий два активных центра (соединения молибдена и никотиновую кислоту), позволяет достигать исчерпывающего окисления дибензотиофена в модельной смеси за ультракороткое время – 5 мин [13]. В настоящей работе указанный катализатор  $\text{HPMo-NK-SBA-15}$  с двумя активными центрами был успешно применен для снижения содержания серы в образце прямогонной бензиновой фракции. Показано, что сочетание двух каталитических центров дает лучшие результаты по сравнению с катализатором  $\text{HPMo/SBA-15}$ , содержащим только остатки фосфорномолибденовой кислоты в качестве активной компоненты. Подобраны оптималь-

ные условия проведения процесса, позволяющие снизить содержание серы до менее 10 ppm. Использование гетерогенных катализаторов, позволяющих получать очищенные фракции с ультранизким содержанием серы, открывает новые возможности для дальнейшего развития метода окислительного обессеривания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализатора были использованы следующие реактивы: тетраэтоксисилан (ТЭОС, с содержанием основного вещества не менее 98%, «Sigma Aldrich»); плуроник P123 – симметричный триблочный сополимер, содержащий поли(оксид этилена) (PEO) и поли(оксид пропилена) (PPO) в чередующейся линейной форме, PEO-PPO-PEO. (ЧДА, «Sigma Aldrich»), соляная кислота (37%, «Сигма-Тэк»). Для модификации поверхности была использована никотиновая кислота (99%, «Chemical Line»), 3-хлорпропилтриэтоксисилан  $\text{Si(OEt)}_3\text{PrCl}$  (95%, «Sigma Aldrich»), в качестве растворителя был использован толуол (99.5% «ЭКОС-1»), для промывки при синтезе были использованы: ацетонитрил (ХЧ, «Компонент-Реактив»), дихлорметан (ЧДА, «ЭКОС-1»), ацетон (ЧДА, «Компонент-реактив»).

Для нанесения молибдена на поверхность была использована фосфорномолибденовая кислота ( $\text{HPMo}$ ,  $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$ , 99%, «Sigma Aldrich»).

Сырье – образец прямогонной бензиновой фракции 35–205°C с содержанием общей серы 625 ppm, полученной из нефтяного сырья. В качестве окислителя был использован пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50%-ный, «ПраймКемикалсГрупп»), в качестве экстрагента для извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений – ацетонитрил (ХЧ, «Компонент-Реактив»).

**Синтез катализаторов.** Синтез SBA-15 проводили по известной методике [14]. Далее осуществляли модификацию носителя путем пропитки и химической пришивки для получения двух катализаторов.

Катализатор  $\text{HPMo/SBA-15}$  получали путем пропитки из раствора. Рассчитанное количество фосфорномолибденовой кислоты  $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$  растворяли в 5 мл воды. Далее в раствор помещали носитель и пропитывали на роторном испарителе

при постоянном перемешивании в течение часа при 40°C. Затем поднимали температуру до 60°C и упаривали воду до постоянной массы катализатора. После этого полученный катализатор сушили поэтапно при 80–110°C, температуру поднимали на 10°C каждые 4 ч, общее время сушки составило 16 ч.

Катализатор НРМо–НК–SBA-15 получали путем химической иммобилизации, аналогично [13]. На первом этапе синтезировали Cl–SBA-15. Для этого к 1 г SBA-15, диспергированном в свежеперегнанном толуоле, добавляли 262.5 мкл 3-хлорпропилтриэтоксисилана и перемешивали смесь при 95–100°C в течение 16 ч. Затем полученный осадок отделяли от толуола, промывали дихлорметаном и сушили на роторном испарителе при 40°C в течение 8 ч. После к 1 г Cl–SBA-15 добавляли 0.128 г никотиновой кислоты для получения НК–SBA-15. Смесь перемешивали в среде свежеперегнанного толуола при 100°C в течение 36 ч. Затем осадок отделяли от толуола, промывали этанолом и сушили на роторном испарителе в течение 8 ч. Ионный обмен для получения конечного катализатора НРМо–НК–SBA-15 проводили следующим образом: расчетное количество фосфорномолибденовой кислоты растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Затем в полученный раствор при постоянном перемешивании добавляли НК–SBA-15. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 60°C. Процедуру ионного обмена повторяли дважды. После второго ионного обмена осадок промывали водой для удаления непрореагировавшей фосфорномолибденовой кислоты и сушили в течение суток постадийно при температурах 80–90–100–110°C.

Анализ образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра–

Эммета–Теллера (БЭТ) на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.2$ . Суммарный объем пор определяли, исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении  $P/P_0 = 0.95$ .

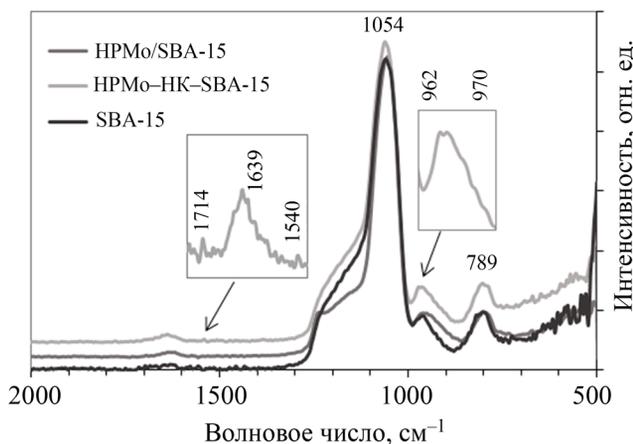
Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 Вт. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой. Количество карбоксильных групп определяли методом обратного титрования.

**Обессеривание бензиновой фракции.** В реактор, снабженный обратным спиральным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 5 мл бензиновой фракции, катализатор в количестве от 0.25 до 3 мас. %, 28.2 мкл 50%-го  $H_2O_2$ , исходя из мольного соотношения  $H_2O_2:S = 6:1$ . Реакцию проводили при температурах от 20 до 80°C в течение 1–4 ч. Скорость перемешивания во всех экспериментах была одинаковой и составляла 650 об/мин. После окончания реакции в окисленную реакционную смесь добавляли 5 мл ацетонитрила для экстракции сернистых соединений. Далее очищенную углеводородную фазу отделяли и анализировали на остаточное содержание серы. Потери фракции при нагреве составляли не более 5%.

Определение содержания серы в исходной бензиновой фракции и окисленных смесях после реакции осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализатора серы «АСЭ-2 ОАО» (НПП «Буревестник»). Относительная погрешность прибора составляла не более 5%, диапазон определяемой концентрации – от 5 до 50000 ppm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химическая характеристика катализаторов.** На приведенных ИК-спектрах (рис. 1) для всех образцов идентифицированы высокоинтенсивные пики при 1054 и 789  $cm^{-1}$ , отвечающие колебаниям связей Si–O–Si в каркасе носителя типа SBA-15, и слабые пики при 962  $cm^{-1}$ , соответствующие колебаниям Si–OH. Пики при 970  $cm^{-1}$  связаны с асимметричными колебаниями Mo–O и относятся к характеристическим полосам поглощения полианиона типа Кеггина. Наблюдаемая

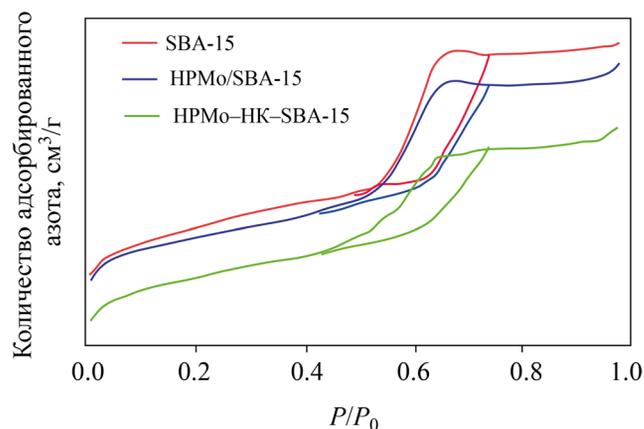


**Рис. 1.** ИК-спектры синтезированных образцов:  $789\text{ см}^{-1}$  – Si–O–Si (вал.),  $962\text{ см}^{-1}$  – Si–OH (деф.),  $970\text{ см}^{-1}$  – Mo–O (вал.),  $1054\text{ см}^{-1}$  – Si–O–Si (деф.),  $1540\text{ см}^{-1}$  – C=C (вал.),  $1639\text{ см}^{-1}$  – C=N (вал.),  $1774\text{ см}^{-1}$  – C=O (вал.).

серия пиков для катализатора НРМо–НК–SBA-15 в диапазоне  $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие органического фрагмента, содержащего пиридиновое кольцо (C=C и C=N) и карбоксильную группу (C=O) [15, 16].

Кроме того, содержание привитой никотиновой кислоты в образце НРМо–НК–SBA-15, содержащем карбоксильную группу, доказывали методом обратного кислотно-основного титрования (табл. 1). Из полученных результатов видно, что при переходе от SBA-15 к НК–SBA-15 кислотность растет более чем в 3.5 раза.

Изотермы адсорбции–десорбции азота всех образцов имеют IV тип с выраженной петлей гистерезиса типа H1, что является характерным для материалов мезопористой структуры типа SBA-15 (рис. 2) [17]. Как видно, для образцов НРМо/SBA-15 и НРМо–НК–SBA-15 наблюдается снижение количе-



**Рис. 2.** Изотермы синтезированных образцов и SBA-15.

ства адсорбированного азота, что вероятно связано с модификацией поверхности пор носителя в результате нанесения и иммобилизации полианиона типа Кеггина и прививки никотиновой кислоты. Кроме того, уменьшение объема пор и удельной площади поверхности в сравнении с исходными данными носителя также подтверждают его модификацию (табл. 2). Падение текстурных параметров может быть связано с изменениями мезопористого каркаса вследствие заполнения функциональными группами в каналах мезопор [18, 19].

Фактическое содержание молибдена определяли методом элементного анализа (табл. 2). Показано, что образец НРМо–НК–SBA-15 имеет остаточное содержание хлорид иона, обусловленное неполнотой протекания реакции обмена на последней стадии синтеза. Тем не менее, содержание молибдена в обоих образцах соотносится с незначительной разницей.

**Исследование активности синтезированных катализаторов в окислительном обессеривании прямогонной бензиновой фракции.** Для окисления серосодержащих соединений в прямогонной бензиновой фракции использовали два типа катализаторов: фосфорномолибденовую кислоту, нанесенную на носитель SBA-15 путем физической адсорбции (НРМо/SBA-15) и катализатор с двумя активными центрами, иммобилизованными на по-

**Таблица 1.** Результаты кислотно-основного титрования промежуточных образцов

Образец	мг KOH/г навески образца
SBA-15	21.5
Cl-SBA-15	20.3
HK-SBA-15	70.1

**Таблица 2.** Результаты текстурных характеристик и элементного анализа носителя и полученных образцов катализаторов

Образец	Текстурные характеристики			Содержание элементов, мас. %	
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , нм	Mo	Cl
SBA-15	763	0.85	4.7	–	–
HPMo/SBA-15	697	0.77	4.7	4.3	–
HPMo–HK–SBA-15	534	0.57	4.6	3.8	0.17

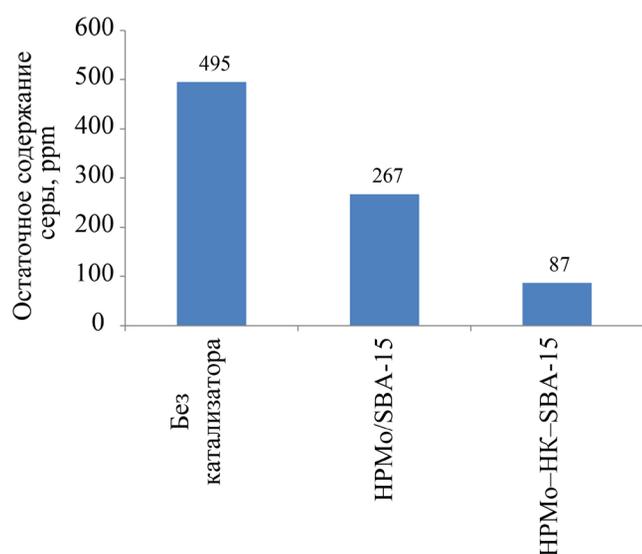
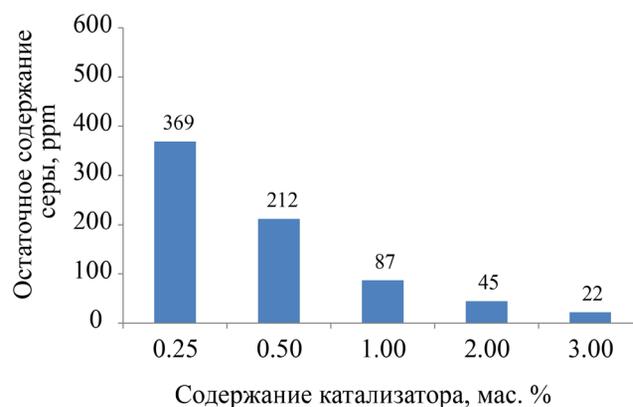
верхности SBA-15 (HPMo–HK–SBA-15). Процесс обессеривания состоял из двух стадий: на первой стадии проводили окисление серосодержащих соединений в присутствии синтезированных катализаторов, а на второй стадии продукты окисления экстрагировали ацетонитрилом. Выбор экстрагента обусловлен его хорошей растворяющей способностью по отношению к сульфонам, а также его относительно низкой температурой кипения, что упрощает регенерацию экстрагента.

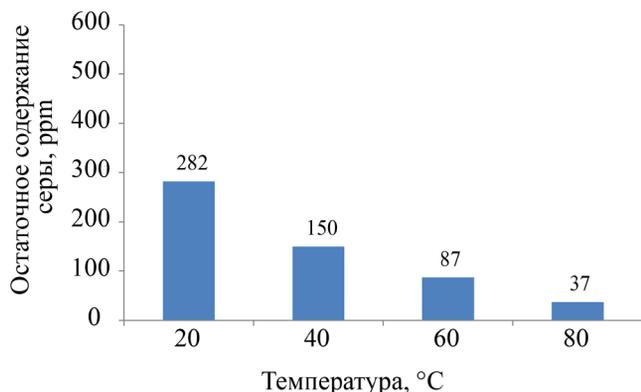
На рис. 3 приведены данные по остаточному содержанию серы после окислительного обессеривания бензиновой фракции в присутствии двух катализаторов.

Следует отметить, что без использования катализатора содержание серы снижается с 625 до 495 ppm, что обусловлено извлечением части не-

окисленных серосодержащих соединений ацетонитрилом при холостой экстракции. Важно отметить, что катализатор, содержащий два активных центра (HPMo–HK–SBA-15), показывает существенно лучшие результаты (87 ppm) по сравнению с катализатором, содержащим только фосфорномолибденовую кислоту в качестве активной фазы (267 ppm). Как было отмечено ранее в работе [13], сочетание остатка фосфорномолибденовой кислоты с карбоксильными группами дает значительно лучшие результаты по сравнению с катализатором HPMo/SBA-15 при окислении модельной смеси дибензотиофена. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что данная закономерность сохраняется и при переходе к реальным углеводородным фракциями.

Варьирование количества катализатора показывает, что увеличение его количества ведет к улуч-

**Рис. 3.** Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 6:1, 120 мин, 1.0 мас. % катализатора.**Рис. 4.** Влияние количества катализатора на остаточное содержание серы. Условия окисления: 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S = 6:1, 120 мин, катализатор – HPMo–HK–SBA-15.



**Рис. 5.** Влияние температуры на остаточное содержание серы. Условия окисления:  $H_2O_2:S = 6:1$ , 120 мин, 1.0 мас. % катализатора НРМо–НК–SBA-15.

шению результатов и соответственно к снижению содержания серы (рис. 4). При 3%-ной загрузке катализатора остаточное содержание серы в аналогичных условиях после очистки составляет 22 ppm.

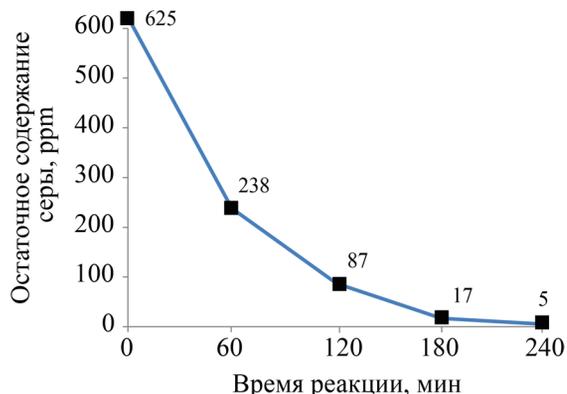
Данные влиянию температуры окисления на остаточное содержание серы в бензиновой фракции приведены на рис. 5.

Следует отметить, что уже при комнатной температуре катализатор НРМо–НК–SBA-15 проявляет высокую эффективность в окислении (остаточное содержание серы 282 ppm), сравнимую с активностью катализатора НРМо/SBA-15 при 60°C (остаточное содержание серы 267 ppm). При этом увеличение температуры реакции ведет к снижению остаточного содержания серы, что связано с увеличением скорости реакции окисления серосодержащих соединений с ростом температуры [13].

Важно отметить, что при увеличении времени реакции до 4 ч (рис. 6) удается достичь ультранизких значений по остаточному содержанию серы (5 ppm), что позволяет применять такую фракцию для получения современных моторных топлив, отвечающих строгим экологическим стандартам.

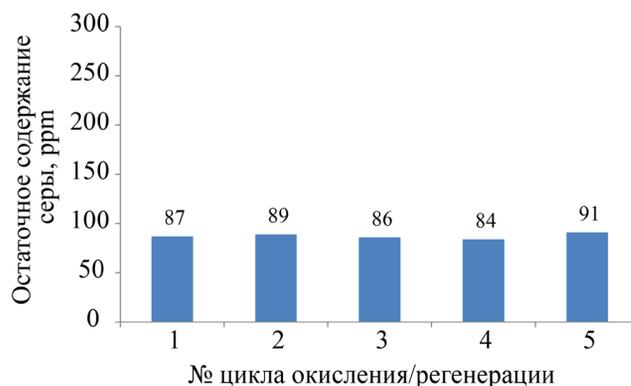
Данные по остаточному содержанию серы в прямой бензиновой фракции при окислительном обессеривании в присутствии регенерированного катализатора приведены на рис. 7.

Следует отметить, что в процессе окисления образующиеся продукты – соответствующие сульфоксиды и сульфоны, являющиеся более полярными соединениями [20], могут адсорбироваться в порах



**Рис. 6.** Зависимость остаточного содержания серы от времени реакции. Условия окисления: 60°C,  $H_2O_2:S = 6:1$ , 1.0 мас. % катализатора НРМо–НК–SBA-15.

катализатора и затруднять диффузию серосодержащих субстратов к активным центрам катализатора. Поэтому после каждого процесса окисления катализатор сепарировали центрифугированием, промывали ацетоном для удаления адсорбированных сульфонов и сушили при температуре 80°C и пониженном давлении в течение 4 ч. Учитывая малые загрузки катализатора на одной стадии, для проведения опытов по регенерации брали заведомо большие количества (увеличенные в пять раз) сырья, окислителя и катализатора, сохраняя при этом пропорции. Регенерированный катализатор далее использовали для окисления свежей порции бензиновой фракции.



**Рис. 7.** Зависимость остаточного содержания серы от количества циклов окисление/регенерация. Условия окисления: 60°C,  $H_2O_2:S = 6:1$ , 120 мин, 1.0 мас. % катализатора НРМо–НК–SBA-15.

Согласно полученным результатам катализатор сохранял свою активность как минимум при пяти циклах окисления/регенерации, а незначительные изменения остаточного содержания серы связаны с ошибкой эксперимента, составляющей 5%. После пяти циклов окисления/регенерации содержание молибдена составляет 3.7%, что согласуется с данными по катализу и говорит об отсутствии вымывания активной фазы на стадиях окисления и регенерации катализатора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана возможность применения гетерогенных катализаторов, содержащих два активных центра (остаток фосфорномолибденовой кислоты и карбоксильную группу), для окислительного обессеривания образца прямогонной бензиновой фракции. Исследовано влияние условий проведения процесса на остаточное содержание серы в сырье. Подобраны условия, позволяющие снизить содержание серы в продукте до ультранизких значений (5 ppm): время реакции 4 ч, температура 60°C, массовая доля катализатора 1%, мольное соотношение пероксид H<sub>2</sub>:серы = 6:1. Данные условия подбирались так, чтобы обеспечить минимальное остаточное содержание серы при минимальных дозировке катализатора и температуре. Катализатор показывает высокую стабильность и сохраняет свою активность как минимум в пяти циклах окисления/регенерация. Возможность использования гетерогенных катализаторов для глубокого окислительного обессеривания бензиновой фракции, не уступающих по своей активности жидкофазным каталитическим системам на основе соединений молибдена, создает предпосылки для дальнейшего развития данного процесса.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00114).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акопян Аргам Виликович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Есева Екатерина Андреевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7538-9012>

Арзяева Нина Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6273-0883>

Таланова Марта Юрьевна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1183-7706>

Поликарпова Полина Димитровна, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0456-8248>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глаголева О.Ф., Капустин В.М. Повышение эффективности процессов подготовки и переработки нефти (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 745–754. <https://doi.org/10.31857/S002824212006009X> [Glagoleva O. F., Kapustin V.M. Improving the efficiency of oil treating and refining processes (review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 11. P. 1207–1215. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110092>].
2. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonnier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>
3. Kumar S., Bajwa N.S., Rana B.S., Nanoti S.M., Garg M.O. Desulfurization of gas oil using a distillation, extraction and hydrotreating-based integrated process // Fuel. 2018. V. 220. P. 754–762. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.041>
4. Crucianelli M., Bizzarri B. M., Saladino R. SBA-15 anchored metal containing catalysts in the oxidative desulfurization process // Catalysts. 2019. V. 9. № 12. P. 984–1013. <https://doi.org/10.3390/catal9120984>
5. Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586–599. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050093> [Eseva E.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Maksimov A.L. Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (A review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. P. 979–990. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090091>].
6. Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>
7. Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative desulfurization

- of fuels using heterogeneous catalysts based on MCM-41 // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. № 10. P. 10898–10903. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02583>
8. 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 // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 2. P. 1736–1744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.021>
  9. Zhao H., Baker G.A. Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015. V. 9. № 3. P. 262–279. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1528-0>
  10. Polikarpova P., Akopyan A., Shlenova A., Anisimov A. New mesoporous catalysts with Bronsted acid sites for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Catal. Commun.* 2020. V. 146. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106123>
  11. Ribeiro S.O., Granadeiro C.M., Almeida P.L., Pires J., Capel-Sanchez M.C., Campos-Martin J.M., Gago S., de Castro B., Balula S.S. Oxidative desulfurization strategies using Keggin-type polyoxometalate catalysts: Biphasic versus solvent-free systems // *Catal. Today*. 2019. V. 333. P. 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.046>
  12. Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Лысенко С.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Глубокое окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции // *Химическая технология*. 2020. Т. 21. № 8. С. 353–363. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-8-353-363>
  13. Akopyan A.V., Shlenova A.O., Cherednichenko K.A., Polikarpova P.D. Immobilized multifunctional ionic liquids for highly efficient oxidation of sulfur-containing compounds in model fuels // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 8. P. 6755–6764. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00172>
  14. Wang C., Chen Z.G., Yao X.Y., Jiang W., Zhang M., Li H.P., Liu H., Zhu W. S., Li H.M. One-pot extraction and aerobic oxidative desulfurization with highly dispersed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 catalyst in ionic liquids // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 62. P. 39383–39390. <https://doi.org/10.1039/C7RA07286D>
  15. Davarpanah J., Elahi S., Rezaee P. Synthesis and characterization of mesoporous silica green catalyst, functionalized with nicotinic acid and its use for synthesis of pyran heterocyclic compounds // *J. Porous Mater.* 2018. V. 25. № 1. P. 161–170. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0429-7>
  16. Zhao P.P., Zhang M.J., Wu Y.J., Wang J. Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 19. P. 6641–6647. <https://doi.org/10.1021/ie202232j>
  17. Dacquin J.P., Lee A.F., Pirez C., Wilson K. Pore-expanded SBA-15 sulfonic acid silicas for biodiesel synthesis // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 2. P. 212–214. <https://doi.org/10.1039/C1CC14563K>
  18. Yang J., Hu Y., Jiang L., Zou B., Jia R., Huang H. Enhancing the catalytic properties of porcine pancreatic lipase by immobilization on SBA-15 modified by functionalized ionic liquid // *Biochem. Eng. J.* 2013. V. 70. P. 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.09.016>
  19. Elumalai V., Dharmalingam S. Synthesis characterization and performance evaluation of ionic liquid immobilized SBA-15/quaternised polysulfone composite membrane for alkaline fuel cell // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 236. P. 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.007>
  20. Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N. Model fuel oxidation in the presence of molybdenum-containing catalysts based on SBA-15 with hydrophobic properties // *ACS Omega*. 2021. V. 6. № 41. P. 26932–26941. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03267>