

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР С БРЕНСТЕДОВСКИМИ КИСЛОТНЫМИ ЦЕНТРАМИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

© 2022 г. А. В. Акопян^{1,*}, А.О. Шлёнова¹, П. Д. Поликарпова¹, А. В. Вутолкина¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, 199991 Россия

*E-mail: arvchem@yandex.ru

Поступила в редакцию 18 марта 2022 г.

После доработки 20 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 мая 2022 г.

В настоящей работе синтезирован новый гетерогенный катализатор на основе силикагеля марки АСКГ, содержащий два типа активных фаз – сульфогруппу и гептамолибдат аммония. Исследовано влияние условий проведения процесса окисления (температура, соотношение реагирующих веществ, время реакции) на конверсию модельного субстрата – дибензотиофена (ДБТ). Подобраны условия исчерпывающего окисления ДБТ. Синтезированный катализатор стабилен в условиях окисления и сохраняет свою активность в течение 5 циклов окисления. Установлено, что сочетание двух типов активных фаз не только значительно повышает эффективность работы катализатора, но и позволяет минимизировать возможное вымывание соединений молибдена с поверхности носителя.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, пероксид водорода, сульфо-группы, гетерогенные катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242122040074, **EDN:** IGVDJA

Рост объемов потребления углеводородного сырья зачастую сопряжен с необходимостью переработки тяжелой высокосернистой нефти [1]. Высокое содержание серы в таком сырье создает значительные трудности при переработке, приводя к отравлению катализаторов, коррозии технологического оборудования и т.д. [2, 3] Сернистые соединения, содержащиеся в нефти, являются источником загрязнения окружающей среды [4], поэтому содержание общей серы в современных моторных топливах строго регламентировано [5]. Несмотря на то, что существующие на сегодняшний день процессы по снижению содержания серы – гидроочистка и гидрокрекинг, позволяют получать нефтепродукты с заданным содержанием серы, тенденция к ухудшению качества добываемого углеводородного сырья делает актуальной как задачу модификации существующих процессов, так и создания новых альтернативных подходов к снижению содержания серы без использования водорода.

Среди безводородных методов снижения содержания серы стоит отметить такие процессы как экстракция [6], адсорбция [7], окислительное обессеривание [3] и биодесульфуризация [8]. Ввиду близкой полярности присутствующих в углеводородных топливах сераорганических соединений с ароматическими углеводородами, такие процессы как экстракция и адсорбция обладают низкой селективностью, что приводит к значительным потерям углеводородной фракции при очистке. Применение биодесульфуризации, в свою очередь, сопряжено с рядом ограничений, связанных с применением бактерий. Поэтому в литературе последних лет значительное внимание уделяется процессу окислительного обессеривания как альтернативного безводородного способа снижения содержания серы [9, 10].

Окислительное обессеривание представляет собой двухстадийный процесс, на первой стадии короткого сераорганические соединения окисляются

до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, обладающих значительно большей полярностью по сравнению с другими компонентами углеводородного сырья. Это позволяет с высокой селективностью извлекать из очищаемого сырья сульфоксиды и сульфоны методами экстракции либо адсорбции.

Процесс окислительного обессеривания достаточно хорошо изучен [9–15]. В качестве окислителей используются озон [11], кислород [12], органические пероксиды [13], неорганические окислители [14], в том числе пероксид водорода [15]. Последний наиболее часто применяется в качестве окислителя, так как позволяет проводить процесс в относительно мягких условиях (температура до 80°C, атмосферное давление), а единственным побочным продуктом восстановления является вода.

Пероксид водорода в чистом виде не позволяет достигать исчерпывающего окисления сераорганических соединений, представленных в нефтяных фракциях. Поэтому для повышения эффективности процесса окисления используют катализаторы, среди которых наибольшее распространение получили кислоты [16], либо соединения переходных металлов, способных к образованию активных пероксокомплексов (молибден, вольфрам, ванадий) [17]. Как правило, указанные каталитические системы позволяют достигать исчерпывающего окисления, например, относительно инертного ДБТ в течение 1–2 ч. Однако для развития процесса окислительного обессеривания и его масштабирования необходима разработка каталитических систем, позволяющих при минимальном времени реакции достигать полной конверсии инертных к окислению гетероароматических серосодержащих соединений.

Известно, что сочетание двух типов каталитических активных центров (карбокисильной группы и соединения молибдена) позволяет значительно повысить активность получаемого катализатора и достигать исчерпывающего окисления ДБТ за 5 мин [18]. Однако в этой работе были использованы дорогостоящие ионные жидкости, нанесенные на мезопористые силикаты, что значительно затрудняет широкое применение таких катализаторов.

В настоящей работе нами синтезирован катализатор на основе промышленно доступного силикагеля марки АСКГ, поверхность которого модифицирована сульфогруппами, а также гептамолибдатом

аммония. Сочетание двух типов каталитических центров не только значительно повышает активность синтезированного катализатора, но также позволяет избежать вымывания активной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов на основе SiO₂ были использованы следующие реактивы: силикагель АСКГ (ГОСТ 3956-76, «ЛенРеактив»), 3-меркаптопропил(триметилокси)силан («Sigma Aldrich»), толуол (99.5%, «ПраймКемикалсГрупп»), пероксид водорода («ПраймКемикалсГрупп», 50%), серная кислота (H₂SO₄, с содержанием основного вещества не менее 93.6%, «ЭКОС-1»), гептамолибдат аммония (ЧДА, «ПраймКемикалсГрупп»).

Для проведения реакций окисления использовали следующие реактивы: дибензотиофен (ДБТ, «Sigma Aldrich», 98%), бензотиофен (БТ, «Sigma Aldrich», 98%), 4-метилдибензотиофен (MeДБТ, «Sigma Aldrich», 96%), 4,6-диметилдибензотиофен (Me₂ДБТ, «Sigma Aldrich», 95%), додекан (98%, «ЭКОС-1»), пероксид водорода (H₂O₂, «ПраймКемикалсГрупп», 50%)

Синтез катализаторов. Промежуточное соединение SiO₂–SO₃H получали путем химической модификации силикагеля 3-меркаптопропил(триметилокси)силаном. На первом этапе получали 3-меркаптопропил-SiO₂ по методике [19]. Для этого готовили раствор 734 мкл 3-меркаптопропил(триметилокси)силана (4 ммоль, 1.057 г/мл) в 30 мл толуола, добавляли 2 г SiO₂ и кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Полученный 3-меркаптопропил-SiO₂ отфильтровывали, затем сушили при 100°C в течение 5 ч.

На втором этапе проводили окисление полученных тиольных групп: 2 г 3-меркаптопропил-SiO₂ добавляли к 20 мл смеси 30%-ного H₂O₂ и концентрированной H₂SO₄ (0.031 грамм, 0.32 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч. Выпавший осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Чтобы убедиться в том, что все сульфогруппы протонированы, выпавшее вещество дополнительно оставляли в 20 мл 0.05M раствора H₂SO₄ на 5 ч. Осадок снова отфильтровывали и промывали до нейтральной

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики носителя и катализаторов

Образец	Количество, мас. %			$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å
	SO ₃ H		Mo			
	титрование	элементный анализ ^a				
SiO ₂	–	–	–	363	0.85	72
SiO ₂ –SO ₃ H	8.7	8.5	–	289	0.65	70
ГМА/SiO ₂ –SO ₃ H	8.5	8.4	4.9	257	0.57	69
ГМА/SiO ₂ –SO ₃ H ^b	8.4	8.4	4.7	255	0.56	70

^a Исходя из содержания серы.

^b Катализатор после 5 циклов регенерации, промытый ацетонитрилом от продуктов окисления и высушенный при 120°C.

ГМА – гептамолибдат аммония.

реакции среды. Полученный сульфосодержащий SiO₂ сушили на воздухе при 110°C в течение 5 ч.

Модификацию SiO₂–SO₃H и SiO₂ проводили пропиткой растворенным в дистиллированной воде (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (масса гептамолибдата аммония – 0.046 г). 0.5 г SiO₂–SO₃H или SiO₂ погружали в 5 мл водного раствора гептамолибдата аммония на 2 ч для пропитки при постоянном перемешивании на роторном испарителе при температуре 40°C, затем температуру поднимали до 60°C и перемешивали еще 2 ч, после чего катализаторы помещали в сушильный шкаф при 80°C с подъемом температуры каждые 4 ч на 10°C.

Анализ образцов был выполнен методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием 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 $P/P_0 = 0.95$.

Исследование элементного состава методом рентгеноспектрального флуоресцентного анали-

за (РСФА) проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой. Количество сульфогрупп определяли методом обратного титрования.

Окисление модельного топлива. В реактор, снабженный обратным спиральным холодильником и магнитной мешалкой и предварительно нагретый до температуры проведения реакции, добавляли 5 мл модельного топлива, состоящего из растворенного в додекане сернистого соединения (содержание серы в модельной смеси – 500 ppm), 0.0094–0.0375 г катализатора (0.25–1.00 мас. %) и 3–27 мкл 50%-ного раствора пероксида водорода [H₂O₂ : S = (1:1)–(8:1) по молям; S – окисляемое серосодержащее соединение]. Реакцию проводили в течение 10–120 мин, скорость перемешивания во всех экспериментах составляла 700 об/мин. Концентрации субстратов и продуктов реакции (мас. %) определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, колонка – Zebron L = 30 м, $d = 0.32$ мм, жидкая фаза ZB-1.

Погрешность эксперимента не более 5%; ниже (рис. 3–8) указаны средние значения из трех сходящихся результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика катализаторов. Исследование состава катализаторов проводили двумя методами (табл. 1): методом кислотно-основного титрования (для определе-

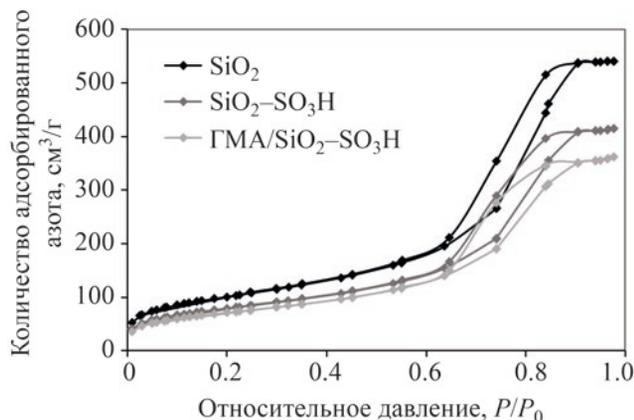


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для носителя и полученных катализаторов.

ния количества сульфогрупп) и методом элементного анализа (для определения количества серы и молибдена). Показано, что методом химической модификации с использованием 3-меркаптопропил(триметилокси)силана удалось синтезировать силикагель, содержащий порядка 9 мас. % сульфогрупп. Фактическое содержание молибдена в катализаторе коррелирует с расчетным. Следует отметить, что данные по содержанию серы в катализаторе, полученные с использованием метода кислотно-основного титрования и элементного анализа, коррелируют между собой, что подтверждает исчерпывающее окисление тиольных групп до сульфоновых.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, модификация поверхности оксида кремния ведет к снижению количества адсорбированного азота, что говорит о влиянии модификации на текстурные характеристики образцов (рис. 1, табл. 1). При этом первичная химическая модификация АСКГ 3-меркаптопропил(триметилокси)силаном с последующим окислением тиольных групп до сульфогрупп оказывает большее влияние, чем стадия пропитки гептамолибдатом аммония. Это может быть связано, во-первых, с большим количеством наносимых сульфогрупп, а во-вторых, с протеканием химической реакции между силанольными группами силикагеля и метоксигруппами силана.

Для всех синтезированных образцов на ИК-спектрах (рис. 2) идентифицированы высоко-

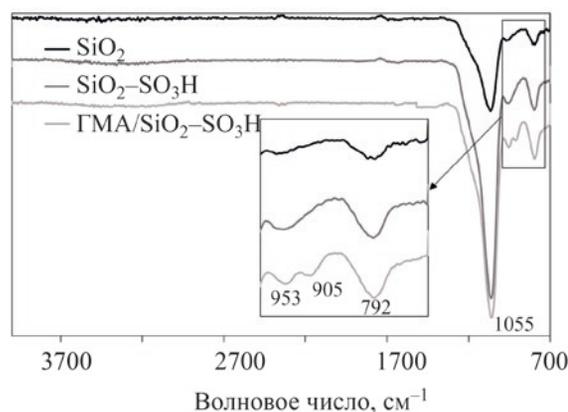


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов: 792 см^{-1} – Si–O–Si (вал.); 905 см^{-1} – Mo–O–Mo (вал.); 953 см^{-1} – Si–OH (деф.); 1055 см^{-1} – Si–O–Si (деф.).

интенсивные пики при 1055 и 792 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей Si–O–Si в силикагеле, и слабые пики при 953 см^{-1} , относящиеся к колебаниям Si–OH [20, 21]. Для молибденсодержащего катализатора выявлен дополнительный пик при 914 см^{-1} , соответствующий связи Mo–O [22]. Небольшое увеличение плато 1150–1300 см^{-1} для модифицированных материалов, связано с наличием в них сульфогрупп [23].

Каталитические эксперименты. Исследование активности катализаторов проводили на модельной смеси, содержащей в качестве субстрата дибензотиофен. Выбор субстрата обусловлен его относительной инертностью к окислению, а также широкой распространенностью в нефтяных фракциях. На рис. 3 приведены результаты сравнения активности полученных катализаторов.

Согласно полученным результатам, в присутствии немодифицированного силикагеля конверсия ДБТ составляет ~15%, что связано с адсорбцией дибензотиофена в порах носителя. Катализатор, представляющий собой нанесенный гептамолибдат аммония на силикагель (ГМА/SiO₂), показывает лишь незначительно лучшие результаты, чем холостая адсорбция, что, по-видимому, может быть связано с вымыванием гептамолибдата аммония с поверхности носителя в присутствии пероксида водорода. Катализатор же SiO₂–SO₃H хорошо работает и за 30 мин позволяет окислить более половины субстрата. Активность данного катализатора обусловлена способностью сульфогрупп

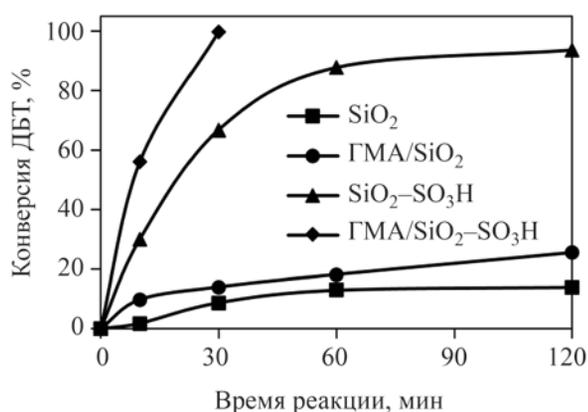


Рис. 3. Сравнение активности катализаторов в реакции окисления дибензотиофена. Условия окисления: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.), количество катализатора w (кат.) = 0.5%, 80°C.

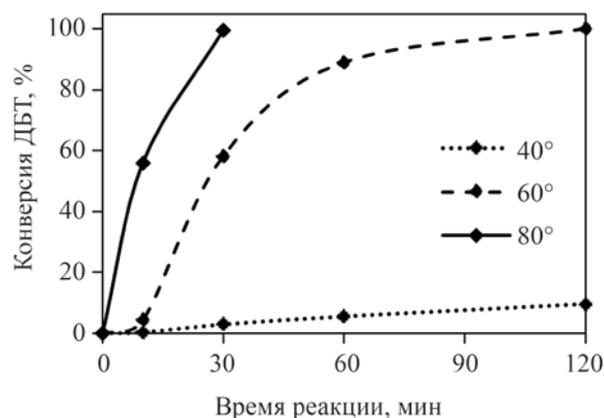


Рис. 4. Зависимость конверсии ДБТ в реакции окисления от температуры. Условия окисления: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.), w (кат.) = 0.5%, катализатор ГМА/SiO₂-SO₃H.

образовывать активную надкислоту в присутствии пероксида водорода. Возможность использования катализаторов, содержащих сульфогруппы, для окисления серосодержащих соединений была показана ранее авторами работы [24]. Сочетание двух типов каталитических центров (гептамолибдата аммония и сульфогрупп) позволяет значительно повысить активность катализатора и достичь полного окисления ДБТ уже за 30 мин в присутствии ГМА/SiO₂-SO₃H.

На рис. 4 в реакции окисления приведен график зависимости конверсии ДБТ от температуры. При понижении температуры конверсия субстрата резко падает и уже при 40°C она составляет менее 20%. Следует отметить, что такая тенденция характерна для многих катализаторов, известных в литературе [3, 17], и связана с затруднением диффузии полярного субстрата в поры полярного катализатора.

При варьировании количества пероксида водорода значения конверсии ДБТ проходят через экстремум (рис. 5). Данный факт может быть связан с тем, что при низких дозировках окислителя реакция замедляется, а при увеличении мольного соотношения пероксида водорода к сере выше 4:1 снижение конверсии ДБТ связано с агрегацией частиц гидрофильного катализатора из-за избытка водной фазы, что хорошо согласуется с литературными данными [25].

На рис. 6 приведена зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Следует отме-

тить, что при снижении дозировки катализатора с 1 до 0.25 массовых процента к массе модельной смеси происходит монотонное снижение конверсии ДБТ. Такое снижение скорости реакции может быть связано с уменьшением числа активных центров катализатора в абсолютном выражении.

Для определения возможности повторного использования катализатора ГМА/SiO₂-SO₃H проводили окисление большого объема модельной смеси (60 мл) с сохранением дозировки катализатора и окислителя в условиях, приведенных на рис. 7. После каждого цикла отделяли катализатор от реакционной среды путем центрифугирования. Далее этот катализатор использовали для окисления свежей порции модельного топлива. Процесс повторяли пять циклов, после чего отработанный катализатор промывали ацетонитрилом от остатков адсорбированного сульфона и сушили при пониженном давлении и температуре 80°C в течение 4 ч. Согласно результатам элементного анализа и данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, содержание молибдена в катализаторе, а также его текстурные свойства практически не изменились, что свидетельствует о его стабильности в условиях проведения процесса окисления.

Результаты окисления модельных смесей, содержащих другие сернистые субстраты, приведены на рис. 8. Согласно полученным данным, наличие алкильных заместителей в молекуле ДБТ приводит к снижению конверсии примерно на 20%. А низкая

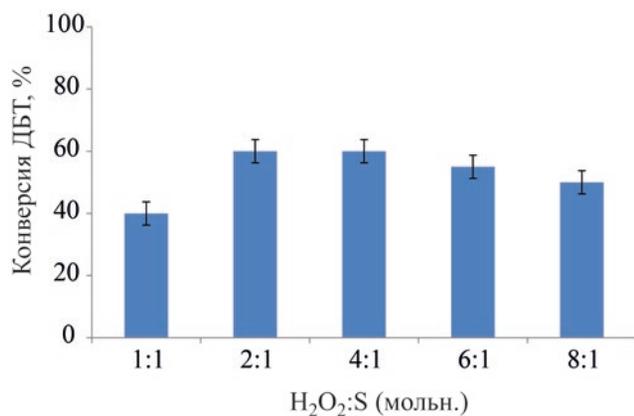


Рис. 5. Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя. Условия окисления: w (кат.) = 0,5%, 10 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO₂-SO₃H.

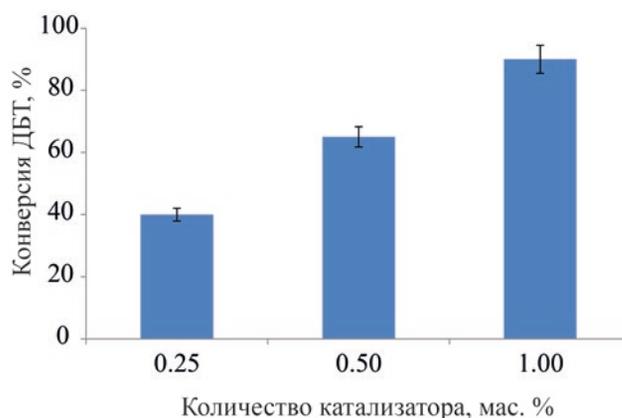


Рис. 6. Зависимость конверсии ДБТ в реакции окисления от количества катализатора. Условия окисления: H₂O₂:S = 4:1 (мольн.), 10 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO₂-SO₃H.

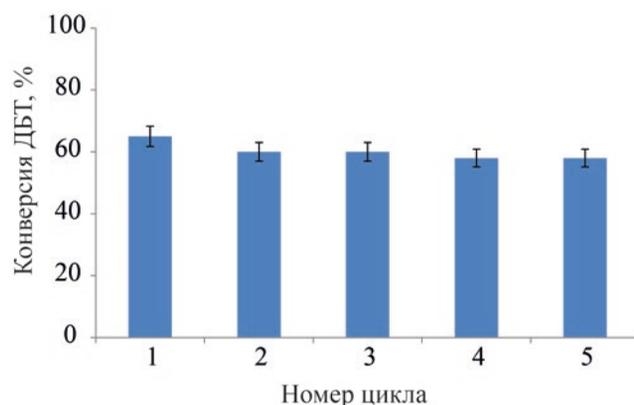


Рис. 7. Повторное использование катализатора. Условия окисления: H₂O₂:S = 4:1 (мольн.), w (кат.) = 0,5%, 10 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO₂-SO₃H.

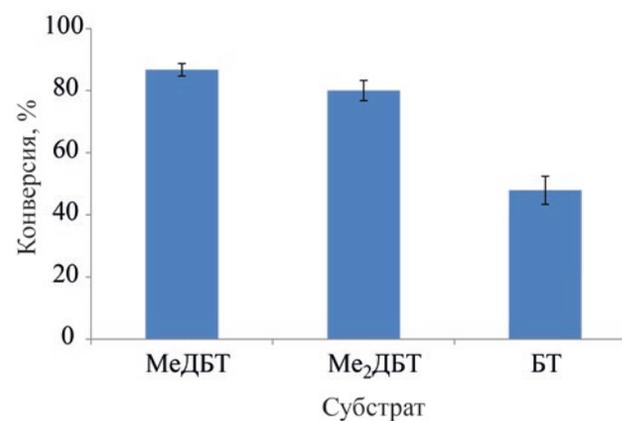


Рис. 8. Окисление сераорганических субстратов различной природы. Условия окисления: H₂O₂:S = 4:1 (мольн.), w (кат.) = 1%, 30 мин, 80°C, катализатор ГМА/SiO₂-SO₃H.

конверсия в случае бензотиофена связана с меньшей электронной плотностью на атоме серы для данного субстрата [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе проведен синтез катализатора на основе силикагеля марки АСКГ, содержащего два типа активных центров. Состав полученного катализатора исследован комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ИК-спектроскопия, элементный анализ.

Сравнительная оценка активности полученных катализаторов на примере окисления модельной

смеси ДБТ показывает, что сочетание двух типов активных центров (сульфо-групп и гептамолибдат аниона) позволяет существенно улучшить результаты по сравнению с катализаторами, содержащими только один тип каталитического центра. Важно отметить, что наличие сульфогрупп позволяет минимизировать вымывание гептамолибдата аммония с поверхности носителя таким образом, что активность катализатора сохраняется при 5 циклах окисления. Исследованы основные факторы, оказывающие влияние на процесс окисления: количество окислителя и катализатора, температура, время реакции, природа сернистого субстрата. В оптимальных условиях (температура 80°C, мольное соотношение H₂O₂ : сера = 6:1, массовая доля

катализатора ГМА/SiO₂-SO₃H – 0.5 мас. %) полного окисления дибензотиофена удается достичь уже за 30 мин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-79-10140, <http://rscf.ru/project/21-79-10140/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Шлёнова Анна Олеговна, студент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3907-3701>

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

Вутолкина Анна Викторовна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Кривцов Е.Б., Гончаров А.В.* Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394–400. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030119> [*Krivtsov E.B., Goncharov A.V.* Effect of styrene additives on the cracking kinetics of components of high-sulfur vacuum residue // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 3. P. 358–364. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030111>]
2. *Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А.* Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 33–39. [*Khadzhiyev S.N., Gerzeliev I.M., Kapustin V.M., Kadiev Kh.M., Dement'ev K.I., Pakhmanova O.A.* Catalytic cracking in today's deep-conversion refinery // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 1. P. 32–38. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010087>]
3. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamontier 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>
4. *Timko M.T., Wang J.A., Burgess J., Kracke P., Gonzalez L., Jaye C., Fischer D.A.* Roles of surface chemistry and structural defects of activated carbons in the oxidative desulfurization of benzothiophenes // *Fuel*. 2016. V. 163. P. 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.075>
5. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту»
6. *Kumar S., Srivastava V.S., Nanoti S.M.* Extractive desulfurization of gas oils: a perspective review for use in petroleum refineries // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. № 4. P. 319–347. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1288633>
7. *Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K.* Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 214. № 106685. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106685>
8. *Kilbane J.J.* Biodesulfurization: How to make it work? // *Arab. J. Sci. Eng.* 2017. V. 42. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2269-1>
9. *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>
10. *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>].
11. *Акопян А.В., Григорьев Д.А., Поликарпова П.Д., Есева Е.А., Литвинова В.В., Анисимов А.В.* Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций с использованием озона // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 1–4. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050021> [*Akopyan A.V., Grigoriev D.A., Polikarpova P.D., Eseva E.A., Litvinova V.V., Rakhmanov E.V., Anisimov A.V.* Ozone-assisted oxidative desulfurization of light oil fractions // *Petrol. Chemistry*. V. 57. № 10. P. 904–907. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100024>].
12. *Dooley K.M., Liu D., Madrid A.M., Knopf F.C.* Oxidative desulfurization of diesel with oxygen: Reaction pathways on supported metal and metal oxide catalysts // *Appl. Catal., A*. 2013. V. 468. P. 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.013>
13. *Dembaremba T.O., Correia I., Hosten E.C., Kuznetsov M.L., Gerber W.J., Pessoa J.C., Ogunlaja A.S.,*

- Tshentu Z.R.* New VIVO-complexes for oxidative desulfurization of refractory sulfur compounds in fuel: synthesis, structure, reactivity trend and mechanistic studies // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 16687–16704. <https://doi.org/10.1039/C9DT02505G>
14. *Irum S., Akhtar J., Sheikh N., Munir S.* Oxidative desulfurization of Chakwal coal using potassium permanganate, ferric sulfate, and sodium hypochlorite // *Energy Sources, Part A.* 2017. V. 39. № 4. P. 426–432. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1222028>
 15. *Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П.* Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110> [*Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarin S.V., Semerikova O.L., Zaikov Y.P.* Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals // *Petrol. Chemistry.* 2014. V. 54. № 1. P. 48–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544114010101>].
 16. *Zhang Q., Zhu M., Jones I., Zhang Z., Zhang D.* Desulfurization of spent tire pyrolysis oil and its distillate via combined catalytic oxidation using H₂O₂ with formic acid and selective adsorption over Al₂O₃ // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 5. P. 6209–6219. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03968>
 17. *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>
 18. *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>
 19. *Mahdavinia G.H., Sepehrian H.* MCM-41 anchored sulfonic acid (MCM-41-R-SO₃H): A mild, reusable and highly efficient heterogeneous catalyst for the Biginelli reaction // *Chin. Chem. Lett.* 2008. V. 19. № 12. P. 1435–1439. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2008.09.028>
 20. *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>
 21. *Zhao P.P., Zhang M.J., Wu Y.J., Wang J.* Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 19. P. 6641–6647. <https://doi.org/10.1021/ie202232j>
 22. *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. P. 1736–1744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.021>
 23. *Cabrera-Munguia D.A., Gonzalez H., Tututi-Rios E., Gutierrez-Alejandre A., Rico J.L.* Acid properties of M-SBA-15 and M-SBA-15-SO₃H (M = Al, Ti) materials and their role on esterification of oleic acid // *J. Mater. Res.* 2018. V. 33. P. 3634–3645. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.374>
 24. *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. P. 106123–106131. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106123>
 25. *Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 25. P. 9049–9058. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00886>