

УДК 542.943.7

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИСЛОРОДА КАК ОКИСЛИТЕЛЯ (ОБЗОР)

© 2020 г. Е. А. Есева^{1, *}, А. В. Акопян¹, А. В. Анисимов¹, А. Л. Максимов²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: esevakatya@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 08.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

В работе представлен обзор научных исследований в области окислительного обессеривания нефтяных фракций кислородом воздуха (в качестве окислителя), опубликованных за последние 15–20 лет. Проведен сравнительный анализ различных каталитических систем в данной области. Определены перспективные направления для разработки эффективной каталитической системы процессов окислительного обессеривания.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, кислород воздуха, полиоксометаллаты, металлокомплексные системы, оксиды переходных металлов, графеноподобные материалы, соокислители

DOI: 10.31857/S0028242120050093

Природная нефть – сложная смесь углеводородов (УВ), серо-, азот- и других гетероатомных, в том числе и металлсодержащих соединений. При первичной разгонке фракции нефти содержат значительные количества сераорганических соединений, вызывающих коррозию оборудования и отравление гетерогенных катализаторов вторичной переработки, а при эксплуатации получаемых из них топлив в атмосферу выделяются оксиды серы и азота [1]. В связи с этим обессеривание является одним из важных процессов переработки нефтяных фракций и направлено на получение продуктов с низким содержанием серы для использования в качестве топлива или сырья для нефтехимических предприятий. Поэтому допустимые значения содержания серы и установленные на них стандарты в различных видах топлив в промышленно-развитых странах строго регламентированы, при этом наблюдается тенденция к их ужесточению. На данный момент в Европейских странах существуют экологические стандарты на ограничение содержания серы не более 10 ppm в бензиновом и дизельном топливе [2].

Для реализации данных требований в нефтепереработке применяют процесс гидроочистки, в основе которого лежит удаление сера- и азотсодержащих соединений под давлением водорода и при высокой температуре в присутствии CoMo или NiMo-катализаторов [3]. При усложнении состава углеводородного сырья при переходе от

бензиновой фракции к вакуумному газойлю ужесточаются условия проведения процесса: увеличивается давление от 30 до 170 атм, температура от 300 до 420°C, а также появляется необходимость построения установки рециклизации водородсодержащего газа из-за избыточного его использования. В процессе гидроочистки происходит удаление меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, а производные бензотиофена и дибензотиофена удаляются лишь частично, поскольку являются наименее реакционноспособными [4]. В ходе гидроочистки происходит также восстановление олефинов и ароматических соединений до нафтенных и парафиновых, расходуется большой избыток водорода, что приводит к росту капитальных и энергетических затрат. В результате указанных факторов в настоящее время усиливается тенденция к использованию альтернативных процессов обессеривания, обеспечивающих высокую степень сероочистки. К альтернативным методам относятся экстракция органическими растворителями и ионными жидкостями [5–7], использование селективных сорбентов, биообессеривание и окислительное обессеривание [1, 3, 8, 9].

Метод окислительного обессеривания основан на окислении серосодержащих соединений до соответствующих сульфоксидов и сульфонов с последующим извлечением окисленных продуктов адсорбционными и экстракционными методами. Основные преимущества метода окислительно-

го обессеривания заключаются в мягких условиях процесса и в отсутствии необходимости использования дорогого водорода. Используемый в качестве окислителя пероксид водорода при окислительном обессеривании образует воду как единственный побочный продукт реакции, но его основной недостаток связан с высокой степенью взрывоопасности. Кроме того, для процесса окислительного обессеривания применяются и другие окислители – органические пероксиды и гидропероксиды, неорганические окислители и озон, которые не могут быть использованы в переработке углеводородного сырья из-за их высокой стоимости и низкой селективности. Молекулярный кислород является экологически безопасным и дешевым окислителем, однако его использование ограничено значительным индукционным периодом, делающим его довольно инертным.

Решением этой проблемы является проведение процесса окисления чистым молекулярным кислородом или воздухом при высоких температурах и давлениях, а также с использованием различных катализаторов, среди которых получили распространение полиоксометаллаты, проявляющие активность при жидкофазном окислении различных органических соединений.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Известно окисление сернистых соединений воздухом при температурах 80–180°C в присутствии неокислотных катализаторов, промотированных переходными металлами. Металлсодержащие каталитические системы катализируют разложение гидропероксидов, являющиеся интермедиатами процесса автоокисления, вследствие чего удается существенно снизить температуру реакции и энергетический барьер окисления [8]. Автоокисление заключается в образовании кислородсодержащих радикалов, генерирующихся из УВ под действием кислорода внутри реакционной системы. Гидропероксид – ключевой интермедиат процесса автоокисления. Механизм процесса окисления – свободно-радикальный, затрагивающий наиболее слабую связь С–Н для образования радикалов. Стабильный гидропероксид инициирует радикально-цепную реакцию окисления, неустойчивый – радикально-цепной процесс с вырожденным разветвлением [10].

Кислород – парамагнитная и бирадикальная частица, поэтому прямое его введение в реакции с устойчивыми диамагнитными органическими субстратами запрещено и требует особой активации окислителя. Электронно-насыщенный супероксидный радикал O_2^- , образующийся при химической активации в результате переноса одного электрона, легко окисляет спирты, амины, но

не реагирует с нуклеофилами – сульфидами. Для протекания реакции по электрофильному механизму необходима генерация гидропероксильных радикалов (HO_2^*); в этом случае введение доноров электронов облегчает образование пероксидных радикалов (галогенид-ионы, аммиак, вода), но такой подход является энергоемким и связан с образованием значительных количеств побочных продуктов.

Альтернативный подход в активации кислорода основан на использовании катализатора, выполняющего роль переносчика электронов [11]. Химия полиоксометаллатов, представленная структурами Кеггина, Уэллс–Доусона, Линдквиста, Андресона и др., привлекает свое особое внимание за счет многофункционального активного центра, содержащего протоны, атомы кислорода и металлов. Преимущество взаимодействия ионов металлов и координированных мостиковых и концевых групп заключается в способности таких структур активировать кислород для окисления серосодержащих соединений.

Впервые применение полиоксометаллатов в окислительном обессеривании было связано со специфической активацией молекулярного кислорода в относительно мягких условиях в реакциях окисления УВ. Авторами работы [12] было замечено, что полиоксометаллат типа $[PV_xM_{12-x}O_{40}]^{(3+x)}$ в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) как растворителя повышает селективность окисления бензилового спирта до альдегида. Рост селективности непосредственно связан с участием ДМСО в окислении спирта, фактически он является окислителем в реакциях, катализируемых фосфованадомолибдатами. Механизм реакции, представленный на рис. 1, включает активацию сульфоксида путем комплексообразования с полиоксометаллатом и перенос кислорода от активированного сульфоксида. Комплекс сульфоксид–полиоксометаллат проявляет высокую эффективность в окислении алкилароматических субстратов. Следует заметить, что восстановление катализатора происходило за счет избыточного количества диметилсульфоксида с получением регенерированного полиоксометаллата, сульфида и воды. С появлением этого исследования проявился интерес к обратному процессу окисления сульфидов до сульфоксидов с участием полиоксометаллатов.

В работе [13] было синтезировано 78 типов фосфованадомолибденовых катализаторов общей формулы $H_{(3+x)}[PV_xM_{12-x}O_{40}]$, где $M = Mo, W$ и была протестирована их каталитическая активность в реакциях окислительного обессеривания под давлением кислорода при температуре 135°C в течение 140 мин. Было установлено, что наибольшей активностью в окислении модельной смеси, содержащей тиофен, бензотиофен (БТ) и дибензотиофен (ДБТ), обладает полиоксометаллат состава

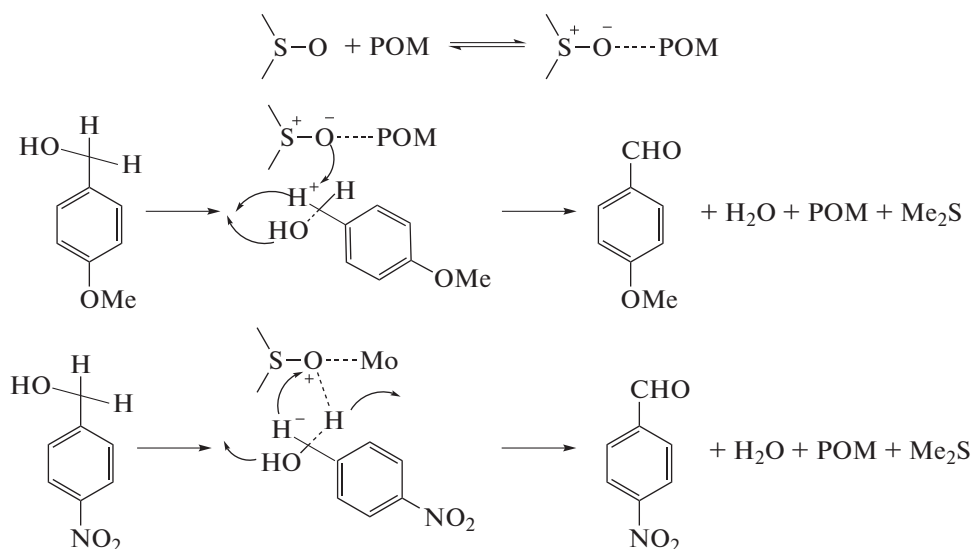


Рис. 1. Механизм окисления бензильного спирта в ДМСО в присутствии фосфованадомолибдата (по данным [12]).

ва $H_5PV_2W_{10}O_{40}$. В оптимальных условиях (объемное соотношение катализатор/ацетонитрил/топливо = 2/9/15, $P_{O_2} = 20$ атм, $t = 2$ ч, $T = 135^\circ C$) была достигнута 100%-ная конверсия ДБТ, а через 140 мин – полное окисление тιοфена до сульфона.

Возникающие межфазные ограничения, обусловленные локализацией органического субстрата и катализатора в разных фазах, можно преодолеть введением четвертичных аммонийных солей в катион полиоксометаллата. Например, в работе [14] приведен катализатор, содержащий катион аммония состава $(NH_4)_5H_6PV_8Mo_4O_{40}$. В сравнении с широко известными катализаторами на основе солей переходных металлов ($NaVO_3$, Na_2MoO_4), предложенный авторами полиоксометаллат обладает высокой каталитической активностью в сочетании с кислородом. Достигается 100%-ная конверсия ДБТ в течение 6 ч при $100^\circ C$. Для дизельного топлива с содержанием общей серы 1000 ppm через 6 ч было достигнуто снижение до 9 ppm. Авторами работ [15, 16] было изучено влияние изополиоксованадатов и тетрадекаванадофосфатов на окисление ДБТ в мягких условиях. Катализаторы состава $[C_8H_{17}N(CH_3)_3]_3H_3V_{10}O_{28}$ и $[C_8H_{17}N(CH_3)_3]_5H_4PV_{14}O_{42}$ взаимодействуют с молекулярным кислородом, образуя активные оксованадиевые комплексы, окисляющие ДБТ в модельной смеси в соответствующий сульфен с высокой селективностью. Этой же группой ученых [17] был синтезирован амфифильный катализатор состава $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_5IMo_6O_{24}$. Отмечено полное окисление сернистых субстратов при достаточном мягких условиях ($80^\circ C$, атмосферное давление). Обнаружено, что ацетонитрил и вода оказывают негативное влияние на окисление в данной си-

стеме. Предполагается, что происходит блокировка активных центров катализатора в результате сильного взаимодействия между полиоксометаллатом и ацетонитрилом или водой. Было выявлено, что каталитическая активность катализатора зависит от строения катиона четвертичной аммонийной соли, а реакционная способность сернистых соединений снижается в ряду 4,6-ДМДБТ > ДБТ > БТ. Ли и др. [18] сообщили, что ванадатопериодат структуры $[C_8H_{17}N(CH_3)_3]_3HIV_9O_{28}$ обладает высокой каталитической активностью в реакциях окисления сернистых соединений за счет формирования супероксованадиевого комплекса внутри реакционной системы.

Другой группой исследователей [19] был также получен амфифильный полиоксометаллат, содержащий в своем составе пероксованадиевый комплекс. Установлено, что наличие пероксогруппы повышает эффективность окисления ДБТ в мягких условиях ($70^\circ C$, атмосферное давление). Предложенный авторами работы механизм заключается в окислении субстрата до сульфоксида с последующей регенерацией пероксогруппы за счет непрерывного введения кислорода в реакционную систему и, в заключение, полного окисления до соответствующего сульфена (рис. 2). Изучено влияние природы четвертичного аммонийного катиона, наибольшей активностью обладает катализатор $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_5[PMo_{10}V_2O_{38}(O_2)_2]$.

Для увеличения скорости реакции окисления сернистых соединений за счет снижения ограничений, связанных с диффузией и массопереносом, используют мицеллярные среды. Четвертичные аммониевые соли, состоящие из ядра полиоксометаллата, окруженного поверхностно-активным веществом, образуют супрамолекуляр-

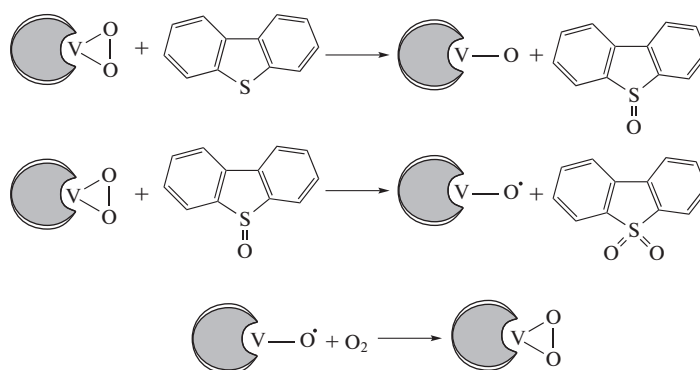


Рис. 2. Предложенный механизм окисления ДБТ в присутствии пероксованадия полиоксометаллата (по данным [19]).

ные обращенно-фазовые агрегаты в неполярных растворителях, позволяющие снижать содержание серы в дизельном топливе от 500 до 1 ppm [20].

В работе [21] было продемонстрировано применение кластерных полиоксометаллатных агрегатов в окислении органических сульфидов. Идея авторов заключалась в создании мицелл на основе додецилсульфата цезия с последующим осаждением на их поверхности наночастиц полиоксометаллата структуры Кеггина. Контроль размера, формы и структуры наночастиц, а также возможность их корреляции в таких системах с ядром поверхностно-активного соединения и поверхностью полианиона обеспечивает повышение активности катализатора в окислении сульфидов в модельной смеси.

Полиоксометаллаты типа Андерсона со смешанной валентностью центрального гетероатома проявляют высокую активность в мягких условиях (80°C) в реакциях окислительного обессеривания модельных смесей [22]. Сообщено, что в присутствии $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_3Co(OH)_6Mo_6O_{18}$ достигается полное удаление ДБТ в течение 7 ч.

Новый подход к окислению серосодержащих соединений в углеводородном сырье продемонстрирован в работе [23]. Сущность данного метода заключается в окислении ДБТ до водорастворимых сульфатов под давлением кислорода в присутствии $H_8PV_5Mo_7O_{40}$. Такой подход позволяет исключить стадию удаления окисленных форм серы путем экстракции или адсорбции и позволяет достигнуть 99%-ного удаления ДБТ из модельного топлива при 120°C и давлении 20 атм.

Мицеллярный катализ имеет свои недостатки. В результате метастабильности эмульсий каталитическая система разрушается, что приводит к выделению полиоксометаллата и разделению фаз, что напрямую сказывается на снижении каталитической активности. Для решения данной проблемы авторы работ [24–26] предложили использование высокопористых металлоорганических каркасов (MOF). Отмечено, что благодаря

гидрофобным взаимодействиям с участием металлоорганических каркасов происходит диффузия сернистого компонента и его концентрирование в порах структуры, где расположены каталитически активные центры полиоксометаллата. За счет создания такой системы усиливаются субстрат-каталитические взаимодействия в области каркаса и улучшается кинетика реакции окисления. Например, было достигнуто полное окисление ДБТ молекулярным кислородом в присутствии металлоорганических структур, модифицированных полиоксометаллатами типа Кеггина и нанесенных на мезопористые материалы типа МСМ-41 [25]. Применение подобных каталитических систем позволяет увеличить стабильность и срок службы катализатора без потери активности как минимум в течение пяти каталитических циклов. Также изучено применение катализаторов на основе гетерополикислот, нанесенных на макропористую поверхность [27].

Металлоорганические каркасы привлекают внимание не только большой площадью поверхности и пористостью структуры, но и возможностью регулировки химического состава и структуры пор. Включение гетерополикислот в структуру пор металлоорганических каркасов позволяет получить высокоэффективный гетерогенный катализатор для процесса окислительного обессеривания. В работе [28] продемонстрировано влияние природы гетерополикислот в металлоорганических каркасах. Обнаружено, что HPW@MOF (где HPW – фосфорновольфрамовая кислота) проявляет наибольшую активность; в ее присутствии достигается 90% удаления ДБТ при 90°C в течение 4 ч, что хорошо согласуется с литературными данными, поскольку HPW является самой сильной кислотой Бренстеда в ряду Кеггина [29].

При гидрофобизации катализатора возникает проблема его отделения от реакционной среды, переработки и утилизации. Решением проблемы является нанесение полиоксометаллатов на инертные материалы, позволяющее существенно сни-

зять механические потери катализатора и его выщелачивание в ходе реакции. Синтезированный методом пропитки гетерогенный катализатор был эффективно использован для удаления конденсированных производных тиофена из модельного топлива [30, 31]. Результаты показывают, что в присутствии гетерогенного катализатора $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ достигается 70%-ная конверсия ДБТ в течение 6 ч, в том время как, применение ультразвукового воздействия на модельную смесь в присутствии аналогичной каталитической системы позволяет повысить эффективность процесса обессеривания и достичь 90%-ной конверсии за 3.5 ч. Интенсивное перемешивание предотвращает осаждение продуктов конденсации, образующихся при взаимодействии сернистых соединений в присутствии катализатора и, соответственно, блокирующих поступающий окислитель, а также позволяет создать гомогенный раствор для равномерного распределения кислорода в реакционной системе.

Путем хемосорбции полиоксометаллат ион $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{-3}$ наносили на нанокристаллическую поверхность целлюлозы (CNC) с использованием полиионной жидкости (PIL) – бромид винил-3-додецилимидазолия [32]. Полученный катализатор состава CNC@PIL@POM показал высокую активность по отношению к конденсированным производным тиофена при их окислении в мягких условиях кислородом воздуха (97% удаления ДБТ при 80°C в течение 6 ч). Благодаря липофильности полимерной ионной жидкости, катализатор создает высокодисперсную реакционную систему, повышая возможность контакта активных центров с молекулой субстрата.

В работе [33] была изучена возможность нанесения полиоксометаллата типа Доусона $\text{H}_6 + n\text{P}_2\text{Mo}_{18-n}\text{V}_n\text{O}_{62} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ на углеродные материалы. Авторы использовали гибридный материал CNT@MOF-199 , который имеет подходящую удельную площадь поверхности для процесса десульфуризации (640 м²/г), обладает термической и химической стабильностью. В присутствии синтезированного катализатора было достигнуто 98% удаления ДБТ при оптимальных условиях проведения процесса (80°C, 3 ч). Липофильный ванадат, нанесенный на нитрид углерода ($[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}/3\text{Dg}-\text{C}_3\text{N}_4$) за счет четвертичного аммонийного катиона и гидрофобного материала носителя, интенсифицирует межфазный перенос, а значит, повышает эффективность окисления серосодержащих соединений [34]. Носитель имеет трехмерную пористую структуру, в присутствии которой достигается высокая дисперсность системы. Материал носителя по данным авторов хорошо адсорбирует сернистые соединения, создавая локально высокие концентрации серы, что позволяет эффек-

тивно проводить реакции окислительного обессеривания.

Большинство работ по окислению включают генерацию надкислот внутри реакционной системы добавлением различных соокислителей. В связи с высоким энергетическим барьером активации кислорода процесс образования активных частиц в мягких условиях под действием молекулярного кислорода затруднен. В работе [35] рассматривается возможность активации кислорода с использованием медиаторов переноса электронов. Такой подход называется биомимическим и является на сегодняшний день одним из перспективных решений проблемы окисления сернистых соединений. В присутствии каталитической системы, состоящей из полиоксометаллата типа Андерсона $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ и *n*-толуолсульфоукислоты на основе эвтектического растворителя, происходит селективное окисление сульфидов до сульфонов подобно тому, как это имеет место при ферментативном катализе. Сообщено об синергетическом эффекте сочетания катализатора и сокатализатора в приведенной системе.

Полимерные ионные жидкости (PIL) имеют ряд преимуществ: низкое давление насыщенных паров, химическая стабильность, простота синтеза и возможность модификации катиона и аниона. Авторами работы [36] разработан супергидрофобный магнитный углеродсодержащий композитный катализатор $\text{MoO}_x/\text{MC-600}$. Синтезированный катализатор представляет собой полиоксометаллат типа Кеггина, привитый на полимерной ионной жидкости и иммобилизованный на поверхности силикагеля, модифицированного 3-метакрилоксипропилтриметоксисилоном. Механизм реакции окисления ДБТ представляет собой свободно-радикальный процесс, доказанный введением в реакционную систему радикальных ловушек – *трет*-бутанола и *n*-бензохинона. Генерирование на поверхности катализатора супероксидных частиц приводит к образованию на ней пероксокомплекса молибдена, способствующему окислению адсорбированного ДБТ до ДБТО₂ (рис. 3). Катализатор обладает магнитным эффектом, благодаря чему может быть легко отделен из реакционной системы и повторно использован без снижения каталитической активности на протяжении семи циклов. Аналогичный подход продемонстрирован в работе [37], где катализатор структуры Кеггина наносили на магнитный мезопористый материал.

Использование экстрагентов в процессе окислительного обессеривания сопряжено с рядом недостатков, в первую очередь ввиду их летучести и токсичности. Экологически безопасными растворителями и экстрагентами являются ионные жидкости, однако высокая стоимость ограничивает их применение в промышленности. Обнаружено, что

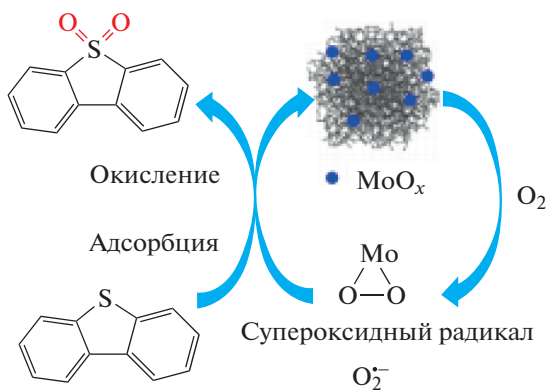


Рис. 3. Предполагаемая схема окисления дибензотиофена (по данным [36]).

кислотные эвтектические растворители (DES) обладают функциями, как растворителя, так и катализатора, и способны в одну стадию окислять субстраты и экстрагировать окисленные продукты. Экологически чистые растворители DES формируются в результате образования водородной связи между донором и акцептором водорода. Разработанный катализатор состава $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_x\text{Na}_{5-x}\text{Mo}_6\text{O}_{24}$ эффективно работает в реакциях окисления сернистых соединений, является химически стабильным и механически прочным [38]. Сернистые соединения, такие как ДБТ, БТ и 4,6-ДМДБТ могут быть полностью окислены молекулярным кислородом с высокой селективностью согласно механизму, реализуемому при использовании эвтектического растворителя.

Авторами работы [39] был синтезирован новый вид катализатора сэндвичного типа $\{\text{K}_8[(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_2)_3(\text{A}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]\}_{58}(\text{Si}/\text{AlO}_2)$ на катионите для селективного окисления воздухом альдегидов и сульфидов в мягких условиях. В качестве сернистого субстрата использовали тетрагидротиофен, конверсия которого составила 28% при 75°C и 120 ч с высоким ТОН (число оборотов). Этой же группой ученых была испытана каталитическая система, состоящая из солей меди и полиоксометаллата вышеуказанной структуры, для окисления полуиприта (2-хлорэтилэтилсульфида) [40]. Благодаря такому сочетанию катализаторов была достигнута 94%-ная конверсия при окислении горчичного газа. Позже группа ученых под руководством Окуна предложили новый тип катализатора для окисления горчичного газа при мягких условиях процесса (1 атм, 25°C) [41]. Катализатор, состоящий из гетерополивольфрамата типа Кеггина с динитратной функциональной группой, состава $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{H}(\text{ONO}_2)_2]\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{-5}$, проявляет высокие каталитические свойства по отношению к 2-хлорэтилэтил сульфиду.

Благодаря высокой каталитической активности в реакциях окислительного обессеривания под действием кислорода, полиоксометаллаты относятся к классу универсальных катализаторов-переносчиков электронов. Основное количество работ по окислению сернистых соединений в присутствии полиоксометаллатов описывают радикальный механизм реакции окисления. Металлы, входящие в состав полиоксометаллатов, облегчают и ускоряют разложение гидропероксидов, выступающих в качестве окислителей серосодержащих соединений в модельной смеси. При переходе к реальному углеводородному сырью возникает проблема селективности окисления, в ходе которого по свободно-радикальному механизму окисляются углеводородные компоненты, что приводит к повышению содержания кислородсодержащих соединений и, соответственно, к росту вязкости углеводородной среды. Эта проблема ограничивает их распространение как катализаторов окисления.

Окисление в присутствии полиоксометаллатов через образование пероксокомплексов является наиболее желательным. Функционализация такого полиоксометаллата с органическими катионами позволяет улучшить дисперсность системы и повысить адсорбцию субстрата. Пропитка или иммобилизация на инертный носитель дает возможность легко отделять катализатор от реакционной системы и повторно использовать, а также предотвратить потери.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

Активировать кислород можно добавлением в реакционную систему комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов порфирины, фталоцианины и имины различного строения (сален-лиганды). В связи с простотой синтеза, такие сален-комплексы являются одними из наиболее популярных, но в связи со сложностью отделения таких катализаторов от реакционной системы существуют ограничения по их использованию в промышленном масштабе.

Авторами работы [42] в качестве катализатора окисления был синтезирован смешанный биметаллический сален-комплекс $(\text{Co}-\text{Cu}(\text{salen}))$, внедренный на цеолит NaY (где salen = N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин). Наблюдаемый синергетический эффект между Co^{+2} и Cu^{+2} приводит к повышению активности комплекса в окислении ДБТ под действием кислорода, а 95%-ная конверсия при 100°C сохраняется до 5 каталитических циклов.

Металлосодержащие фталоцианины и их производные проявляют высокие селективность и реакционную активность по отношению к суль-

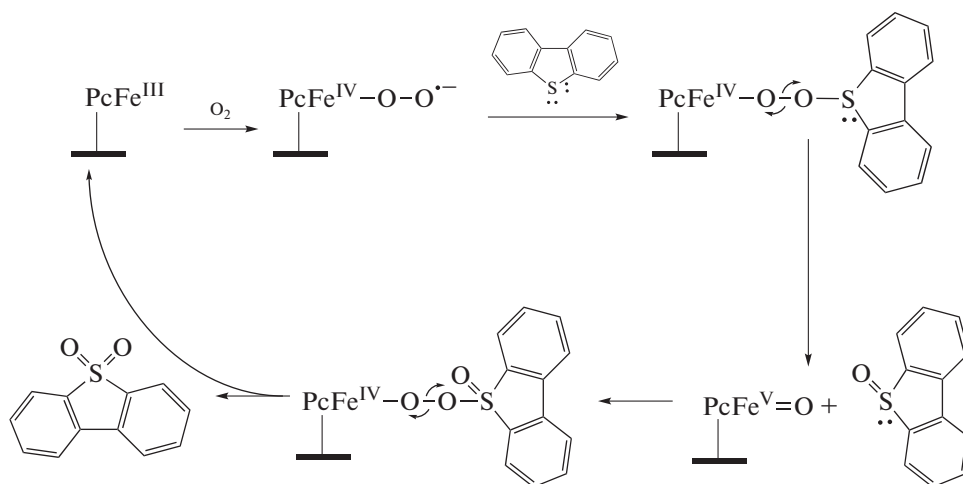


Рис. 4. Предложенный механизм окисления дибензотиофенов (по данным [44]).

фидной и меркаптановой сере. Поэтому модифицированные фталоцианины являются интересной областью исследования для процесса окислительного обессеривания. Известно применение различных фталоцианинов в качестве катализаторов окисления сернистых соединений кислородом воздуха. Авторы [43] использовали модифицированные фталоцианины железа и показали высокую эффективность окисления ДБТ при 3 атм и 100°C. Было исследовано влияние функциональной группы катализатора на его активность, которая снижается в следующем ряду при переходе от нитро- к аминзамещенному фталоцианину $\text{FePc}(\text{NO}_2)_4 > \text{FePc}(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2 > \text{FePc}(\text{NH}_2)_4$. Пришитые фталоцианины железа на углеродные волокна были изучены в работе [44], авторами был предложен механизм окисления ДБТ, включающий образование радикалов пятикоординационного оксожелеза. Предложенная каталитическая система обладает высокой активностью, а конверсия ДБТ достигает 93% при 130°C и 2 атм. Свободно-радикальный механизм процесса представлен на рис. 4.

Чжао и др. использовали катализаторы на основе фталоцианина меди, пришитые к цеолитам: $\text{Cu}_2(\text{PcAN})_2\text{-W-HZSM-5}$ и $\text{Cu}_2(\text{PcTN})_2/\text{W-HZSM-5}$ [45]. Пришитые тетразамещенные нитрофталоцианины редкоземельных металлов на цеолиты типа ZSM-5 были изучены в работе [46]. Показано, что сочетание фталоцианина и цеолитных материалов позволяет достигнуть высокой каталитической активности в реакциях окисления, при которой 99% тиофена удаляется уже при комнатной температуре.

Окисление ДБТ кислородом воздуха в присутствии хлорзамещенного фталоцианина кобальта, как катализатора, и ионной жидкости, как экстрагента, исследовано в работе [47]. По данным

авторов природа заместителя в молекуле фталоцианина влияет на каталитическую активность. Обнаружено, что электроноакцепторные группы оказывают положительный эффект на каталитические свойства [48]. В присутствии полностью замещенного хлором фталоцианина кобальта достигается степень удаления ДБТ 90% уже при комнатной температуре в течение 2 ч. Также изучено применение нефтерастворимых катализаторов на основе хлорида меди и моноэтаноламина, обладающих противокоррозионной стойкостью, в присутствии которых происходит полная димеркаптанализация углеводородных смесей под действием кислорода [49].

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Окислительно-адсорбционный подход включает использование специфических адсорбентов, имеющих высокое сродство к серосодержащим соединениям, промотированных оксидами переходных, в том числе редкоземельных металлов. Окисление модельного топлива с использованием гетерогенных каталитических систем обычно включает применение трехфазных реакторов с неподвижным слоем катализатора, широко известных в нефтехимической области, что облегчает распространение и внедрение данного подхода в химическую промышленность. К настоящему времени имеются многочисленные данные по процессу прямого окисления сернистых соединений под действием кислорода воздуха в присутствии гетерогенно-каталитических систем. В табл. 1 приведены сведения о каталитических системах для удаления серосодержащих соединений из углеводородного сырья.

В работах [50, 51] было предложено использовать оксиды металлов для аэробного окисления сернистых соединений в углеводородном сырье без добавок жертвенных реагентов (соокислителей). Обнаружено, что модифицированные оксиды металлов меди, цинка и алюминия с добавками 1% бора и 5% оксида молибдена позволяют удалить до 80% конденсированных производных тиофена [50]. Показано, что при температуре выше 375°C реакционная способность субстратов увеличивается в ряду тиофен < ДБТ < 4,6-ДМДБТ. Окисление сераорганических соединений с последующим термическим разложением окисленных форм — сульфоксидов и сульфонов до углеводородов и оксида серы (SO₂) рассматривается в работах [51–53, 57–59].

Окисление сернистых соединений с применением экстракционного метода для удаления окисленных форм продемонстрировано в работе [55]. Обнаружено, что 1-метил-2-пирролидон является самым эффективным экстрагентом в удалении сернистых соединений из окисленного углеводородного сырья. В работе [60] были рассмотрены различные окислительные системы (без окислителя, в присутствии воздуха, озона) в среде с высоким содержанием тиофена в присутствии сульфатированного оксида циркония. Обнаружено, что наибольшую эффективность в окислении тиофена проявляет озон, достигая 100% конверсии за 0.5 ч. Предложенный авторами механизм заключается в формировании суперактивных интермедиатов — озонидов, образующихся в результате присоединения кислорода к кислотным Льюисовским центрам, с последующим циклоприсоединением озона к активированному тиофену по положению 2 и 5.

Авторы исследовали 3 класса катализаторов, включая нанесенные благородные металлы на активированный углерод или оксид алюминия (Pd/C, Pd/Al₂O₃), нанесенные карбиды металлов (MoC₂ и WC) и мезопористые титаносиликаты, в реакциях окислительного обессеривания под действием кислорода как окислителя [61]. Показано, что низкая конверсия достигается в результате протекания побочных реакций окисления УВ и олигомеризации. Авторы считают, что ключевая стадия в окислении серосодержащих соединений заключается в генерации гидропероксидов из алкилароматических углеводородов и азотсодержащих соединений, находящихся в дизельном топливе.

Авторы работы [62] наблюдали синергетический эффект между кобальтом и молибденом. Наночисты Co—Mo—O показывают высокую активность в реакциях окисления ДБТ воздухом в мягких условиях процесса. В работе приведено детальное исследование синтезированного катализатора.

Окислительное обессеривание модельного топлива кислородом воздуха в присутствии солей железа и меди предложили в работе [63]. Наибольшую активность показала каталитическая бинарная система на основе железа(III), в присутствии которой достигнуто 98%-ная конверсии тиоанизола. Обнаружено, что бромид-ион является переносчиком электронов и выступает в качестве медиатора окислительно-восстановительного процесса превращения сульфидов. Была также установлена роль азотной кислоты, окисляющей бромид-ион до брома, что запускает процесс активации и окисления сульфидов на координированном металлическом центре. Аналогичный адсорбционно-окислительный подход изучался в работе [64]. Окисление конденсированных производных тиофена проводили в присутствии смеси нитрата и бромида железа(III) в мягких условиях процесса под действием молекулярного кислорода. Нанесение смеси солей железа на активированный углерод позволяет увеличить адсорбционную емкость с результатом до 99%-ной сероочистки, что обусловлено большим сродством углеродного материала к сульфонам и сульфоксидам. В данной работе авторами предлагается двухступенчатый метод удаления серы из реального углеводородного сырья, который по их данным является наиболее экономически эффективным, рентабельным и экологически безопасным. Первая стадия включает окислительное обессеривание кислородом в мягких условиях, второй шаг основан на адсорбции окисленных форм серы углеродистыми материалами.

В работе [65] рассматривают окислительно-адсорбционный подход обессеривания в присутствии воздуха путем образования плазмы, создаваемой диэлектрическим барьерным разрядом (DBD). Каталитическая система на основе FeCl₃—SiO₂ сочетает в себе функции катализатора и адсорбента, что эффективно сказывается на десульфуризации даже при комнатной температуре. Диэлектрическая плазма позволяет генерировать радикалы из воздуха, в том числе активный кислород. Такие высокоактивные частицы являются идеальными окислителями для обессеривания и способны снизить содержание ДБТ в модельной смеси с 200 до 3 ppm, что дает 98%-ную конверсию при комнатной температуре в течение 30 мин. Группой ученых был разработан аналогичный способ окислительной десульфуризации в присутствии MnO₂ как катализатора и [BMIM]CH₃COO как экстрагента [66]. Авторами была изучена каталитическая активность различной модификации оксида марганца (α-, β-, и γ-MnO₂) и влияние температуры синтеза на конверсию ДБТ. Обнаружено, что наибольшей активностью обладают кристаллические фазы α- и β-MnO₂ (более 94% удаления серы). Показано, что окислительная активность сер-

Таблица 1. Гетерогенно-каталитические системы в окислительном обессеривании

Катализатор	Растворитель	Субстрат	Окислитель	Температура, °С	Время, ч	Объемная скорость подачи, ч ⁻¹	Конверсия, %	Ссылка
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	Толуол	Тиофен	Кислород	430	18	—	25	[51]
1% V, 5% MoO ₃		ДБТ		405	13		60	
CeO ₂ /MoO ₃	Декалин	БТ	Кислород	100	6	—	80	[50]
		ДБТ					99	
		4,6-ДМДБТ					83	
Cu/CeO ₂	Изооктан	ДБТ	Воздух	300	20	—	99	[52]
1.5% Pt/CeO ₂		Тиофен			18		93	
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃		Тиофен	Воздух	300	—	6	96	[53]
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	Изооктан	БТ				18	95	
37% Cu, 15% Zn, 48% Al		ДБТ				10	96	
2% Co ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	Легкий газойль	ДБТ	Воздух	200	—	1	78	[54]
MnO ₂ /γ-Co ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	Тетрадекан	ДБТ + алкил производные	Воздух	130–200	24	—	65–75	[55]
2% Co ₃ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃ ; 13% MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	Легкий газойль	ДБТ	Воздух	200	—	1	82	[56]
Оксиды Mo, V, Ti, Cr	Бензол	Тиофен	Воздух	310	—	0.7–0.9	100	[57]
MoO ₃ · V ₂ O ₅	Бензол	Тиофен	Воздух	320	9	—	94	[58]
V ₂ O ₅ · MoO ₃	Додекан	Тиофен	Воздух	300	2	—	82	[59]
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	Гексадекан	Тиофен	Воздух	25	1.5	—	100	[60]
5% Pd/C	Дизельное топливо	ДБТ	Кислород	50–90	1–4	—	30	[61]
Mo ₂ C/C		ДБТ	Воздух	100	4	—	100	[62]
Co–Mo–O	Ацетонитрил	MeSPh	Воздух	25	1	—	98	[63]
Fe(NO ₃) ₃ –FeBr ₃								
Fe(NO ₃) ₃ –FeBr ₂								
Cu(NO ₃) ₂ –CuBr ₂								
Fe(NO ₃) ₃ –FeBr ₃ /ACMB	Декал	БТ + 2-МБТ + 5-МБТ + ДБТ	Кислород	25	2	—	99	[64]
	Тетрадекан							

Таблица 2. Каталитическое окисление дибензотиофена в присутствии различных углеродсодержащих катализаторов

Катализатор	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	Время, ч	Температура, °С	Конверсия, %
Без добавок	–	2	140	14.6
Восстановленный оксид графена (rGO)	492	2	140	65.3
Оксид графита (GO)	46	2	140	36.5
Нанотрубки углерода (CNT)	219	2	140	51.3
Фуллереноподобные структуры углерода (OLG)	463	2	140	21.5
Высокоориентированный пиролитический графит (HOPG)	–	2	140	25.8
Коммерческое высокотемпературное наноуглеродистое волокно с высокографитизированной структурой (ННТ)	35	2	140	34.3

нистых соединений под действием диэлектрического разряда снижается в следующем ряду: тиофен > БТ > ДБТ > 4,6-ДМДБТ.

Данные о каталитических системах на основе оксидов металлов или их простых солей показывают, что их использование нецелесообразно и нерентабельно в реакциях окислительного обессеривания. Приведенные системы требуют высокой температуры реакции и продолжительности окисления более 10 ч, что может вызвать сопутствующее окисление углеводородных компонентов вплоть до оксидов углерода. Использование каталитических систем с активными центрами на основе редкоземельных или благородных металлов резко увеличивает стоимость процесса, а применение адсорбентов на их основе также имеет ряд недостатков, обусловленных энергоемкой регенерацией.

ОБЕССЕРИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ СИСТЕМ

В последнее десятилетие особое внимание привлекают углеродные материалы в качестве основы для создания катализаторов окисления различных субстратов, что обусловлено их большой площадью поверхности, высокой прочностью, возможностями функционализации поверхности и наличием дефектов на поверхности. Материалы на основе углерода проявляют высокую каталитическую активность для большинства органических реакций, в том числе реакции кросс-сочетания, кислотно-основные реакции и окислительно-восстановительные процессы. Обнаружено, что материалы на основе графена способны активировать молекулы кислорода при использовании его в качестве окислителя [67].

Авторы работы [68] впервые применили восстановленный оксид графена в реакции окисли-

тельного обессеривания с результатом 100%-ной конверсии ДБТ при температуре 150°С в течение 2 ч при дозировке катализатора 8.7 мас. %. Авторы исследовали каталитическую активность различных материалов на основе этой модификации углерода в процессе окислительного обессеривания; результаты приведены в табл. 2. Доказано, что дефекты на поверхности графена играют важную роль в окислительном процессе, а также было обнаружено образование карбонильных групп на дефектах структуры, обеспечивающих активацию кислорода и улучшение адсорбционной способности. Авторами было показано эффективное применение материалов на основе углерода и показана высокая каталитическая активность по отношению к сераорганическим соединениям.

Исследовано использование углеродных нанотрубок в качестве катализатора окисления модельной смеси на основе ДБТ [69]. Приведенные данные указывают, что важную роль в каталитической активности в реакциях окислительного обессеривания играет степень графитизации нанотрубок углерода. Также отмечено, что с увеличением графитизации повышается эффективность окисления ДБТ в сульфон и достигнуто полное его удаление в течение 40 мин при 150°С. Кроме этого катализатор может быть легко восстановлен в токе аргона при 900°С.

Группа исследователей [70, 71] обнаружила эффективное использование графеноподобных структур на основе нитрида бора в качестве катализатора аэробного окисления. Такие структуры обладают высокой площадью поверхности, низкой стоимостью и способностью введения на поверхность слоя различных металлов для повышения активности. Сообщено, что возможно полное удаление алкилпроизводных ДБТ в декалине под действием воздуха при 120°С в течение 8 ч [70]. В качестве катализатора использовали нитрид бора

с включениями наночастиц меди, обладающих высокой электронной подвижностью.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СООКИСЛИТЕЛЕЙ

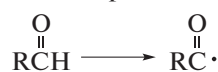
Использование дополнительных жертвенных агентов (соокислителей) с кислородом воздуха основано на генерировании активных частиц, выступающих в роли окислителя, в процессе автоокисления УВ. К таким частицам относятся пероксикислоты, гидропероксиды и различные пероксидные радикалы, инициирующие процесс окисления. Например, Рао и другие [72] впервые исследовали окислительное обессеривание с использованием комбинации альдегида и молекулярного кислорода с целью образования ацильных радикалов для инициирования реакций автоокисления УВ (рис. 5). При дальнейшем введении кислорода в реакционную систему формируется пероксильный радикал, который отщепляет атом водорода от другой молекулы альдегида, образуя пероксикислоты и другой ацильный радикал на стадии роста цепи.

Указанной выше идеей генерирования внутри системы надкислоты воспользовались авторы следующей работы для окисления 2-хлордиэтилсульфида в присутствии нанесенного оксида ванадия на мезопористые материалы [73]. Влияние природы переходного металла и длины углеродной цепи алифатических альдегидов на окисление сернистых соединений показано в работах [74, 75]. В присутствии солей переходных металлов (ацетаты кобальта, никеля и марганца) под действием молекулярного кислорода происходит окисление альдегидов до пероксикислот, которые являются дополнительным реагентом-соокислителем в данных системах. Результаты указывают, что самыми эффективными катализаторами окисления являются ацетат и хлорид кобальта(II) и альдегиды с длиной углеродной цепи 6–10 атомов углерода.

Авторы работы [76] разработали эффективный и простой способ окислительного обессеривания с использованием трехкомпонентной системы, состоящей из воздуха, *трет*-бутилгидропероксида и изобутилового альдегида. В мягких условиях окисления было достигнуто снижение общего содержания серы в дизельном топливе с 400 до 13 ppm и показано, что добавление *трет*-бутилгидропероксида как инициатора улучшает обессеривание в результате роста скорости образования карбонильных радикалов.

Анионы на основе гетерополикислот были успешно применены в реакциях окислительного обессеривания в присутствии соокислителей [77, 78]. Как было замечено ранее, преимущество использования гетерополикислот как мно-

Иницирование



Продолжение

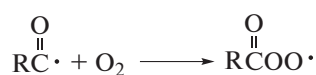


Рис. 5. Схема автоокисления альдегида с формированием перкислот по данным [72].

гофункциональных катализаторов заключается в мягких условиях проведения процесса [79]. Это подтверждается сообщением о применении полиоксометаллата состава $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_5][\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$ для окисления ДБТ в модельной смеси под действием кислорода в присутствии альдегида в мягких условиях [77]. Предложенный авторами катализатор играет роль межфазного переносчика за счет длинного углеводородного хвоста и может приводить к образованию эмульсионной системы, позволяющей снизить масс-диффузионные ограничения и увеличить контакт двух фаз. Окисление сераорганических соединений в присутствии полиоксометаллата типа Кеггина $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{PW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}]$ с добавлением муравьиной кислоты, пероксида водорода и воздуха продемонстрировано в работе [78]. Результаты показывают, что основное снижение содержания ДБТ происходит за счет окисления надмуравьиной кислотой, формирующейся на этапе введения муравьиной кислоты и пероксида водорода, и составляет 79%. Воздух в данной системе играет роль соокислителя, генерируя образование пероксикислоты в ходе реакции.

Авторами работы [80] было изучено применение диоксидованадиевого комплекса на основе никеля состава $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{dpa})_4][(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)(\text{VO}_2)]_2 \cdot 2[\text{CH}_3\text{OH}]$ (где *dpa* = 2,2'-дипиридинамин) в реакциях окислительного обессеривания. В присутствии данного катализатора под действием молекулярного кислорода и изобутилальдегида как соокислителя достигается полное окисление ДБТ в течение 4 ч, а в случае 4,6-ДМДБТ 100%-ная конверсия за 5 ч. Катализатор может быть использован в течение трех циклов без потери активности.

Широко распространен экстракционно-каталитический метод окислительного обессеривания [81–83]. В данном методе обычно используются ионные жидкости как катализаторы окисления сернистых соединений в сульфоны и как экстрагенты для их извлечения. Однако из-за высокой стоимости и трудности регенерации применение ионных жидкостей ограничено. Вышеуказанные недостатки отсутствуют в ион-

ных жидкостях на основе металлов (так называемые MIL), обладающие большой экстракционной емкостью, что привлекает их применение в качестве экстрагентов для процесса окислительного обессеривания. Такой подход использовали авторы [84, 85], в работах которых представлены катализаторы на основе ионных жидкостей состава $(Cr_3F(H_2O)_2O[(O_2C)-C_6H_4-(CO_2)]_3 \cdot nH_2O)$ ($n \leq 25$) [84] и $[Et_3NH]FeCl_4$ в фотохимической реакции [85]. Полученные катализаторы являются эффективными и стабильными, и могут быть использованы повторно без снижения активности. С помощью методов ЭПР и радикальных ловушек авторы [84] доказали радикальный механизм реакции и образование радикалов O^{\cdot} и HO_2^{\cdot} , инициирующих автоокисление УВ.

В работе [86] был рассмотрен адсорбционно-окислительный метод обессеривания, где в качестве сорбционного материала применяли оксид графена (GO) и модифицированный азотной кислотой технический углерод (mCB), а также систему октаналь–воздух как окислительную добавку при мягких условиях ($60^{\circ}C$) процесса с последующим извлечением окисленных соединений ацетонитрилом.

Предложен некаталитический экстракционно-окислительный метод окисления воздухом сернистых соединений [87]. В качестве растворителя для извлечения окисленных форм серы использовали γ -бутиролактон. Сообщено, что указанный растворитель может выступать в качестве окислителя, генерируя активные частицы под действием кислорода воздуха. Кроме этого растворитель может повышать растворимость кислорода в углеводородной среде, что увеличивает возможность контакта субстрата и окислителя. Авторы привели доказательства радикального механизма реакции окисления в среде γ -бутиролактона.

Сравнение различных каталитических систем для окисления ДБТ кислородом воздуха в присутствии октанала приведено в работе [88]. Испытан широкий спектр разнообразных гомогенных (ацетаты) и гетерогенных катализаторов – оксиды (нанесенные и нанесенные на оксид алюминия) на основе переходных металлов: кобальта, марганца и никеля, среди которых наибольшую активность проявили системы на основе кобальта и марганца.

О применении метода фракционной дистилляции было сообщено в работе [89]. Исследователи показали возможность некаталитического окисления прямогонного керосина атмосферным кислородом при температуре $200\text{--}220^{\circ}C$ и высоком давлении в реакторе барботирующего типа в присутствии воды с получением топлива с содержанием серы менее 0.05%. Изучено влияние температуры, времени и интенсивности перемешивания при дистилляции на степень сероочистки.

Рассмотренные системы предполагают добавление жертвенных реагентов в ходе процесса окисления, что отражается на существенном повышении стоимости такой технологии. Кроме этого, стоит отметить об образовании кислот как побочных продуктов, являющихся коррозионно-активными для оборудования. Основным недостатком в приведенных выше работах является невозможность регенерации каталитических систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идеальными условиями для проведения химических процессов окисления являются использование воздуха как окислителя, наличие регенерируемого катализатора и нетоксичного и регенерируемого растворителя, а также мягких параметров проведения процесса. Однако анализ научной литературы по окислительному обессериванию кислородом воздуха показал, что эффективные каталитические системы в этой области еще не разработаны. В результате приведенного материала отмечено несколько вариантов окислительного обессеривания: окисление чистым кислородом или кислородом воздуха в присутствии полиоксометаллатов; окисление в присутствии металлокомплексных систем; окисление в присутствии оксидов переходных металлов; окисление в присутствии графеноподобных материалов и соокислителей.

Обсуждение в обзоре механизма окислительного обессеривания сераорганических соединений кислородом воздуха показало, что полиоксометаллаты являются наиболее интересным и перспективным классом металлсодержащих соединений, применяющихся в области каталитической химии. Полиоксометаллаты позволяют вести окисление серосодержащих соединений не только чистым кислородом, но и воздухом, что является наиболее экономически выгодным ввиду отсутствия ограничений по исходному содержанию общей серы в нефтяном сырье.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор А.Л. Максимов является главным редактором журнала “Нефтехимия”. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Анисимов Александр Владимирович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9272-2913>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корр.
РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srivastava V.C.* // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 759.
2. *Bhutto A.W., Abro R., Gao S.R., Abbas T., Chen X.C., Yu G.R.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 84.
3. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamoni-er C.* // Catalysts. 2018. V. 8. P. 344.
4. *Yashnik S.A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M.A., Sar-aev A.A., Kaichev V.V., Khitsova L.M., Ismagilov Z.R., Yamin J., Koseoglu O.R.* // Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. № 1. P. 58.
5. *Zhao D., Ren H., Wang J., Yang Y., Zhao Y.* // Energy and Fuels. 2007. V. 21. P. 2543.
6. *Lu L., Cheng Sh., Gao J., Gao G., He M.* // Energy Fu-els. 2007. V. 21. P. 383.
7. *Kulkarni P.S., Afonso C.A.M.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1139.
8. *Javadli R., Klerk A.* // Appl. Petrochem. Res. 2012. V. 1. P. 3.
9. *Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bou-rane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R.* // Catalysis Rev. Science and Engineering. 2011. V. 53. P. 199.
10. *Фомин В.М.* Радикально-цепное окисление орга-нических соединений и его торможение ингибито-рами фенольного типа. Электронное учебное по-собие. Нижегородский госуниверситет, 2010. С. 5.
11. *Neumann R.* // Inorg. Chemistry. 2010. V. 49. № 8. P. 3594.
12. *Neumann R., Khenkin A.* // Chem. Commun. 2006. V. 24. P. 2529.
13. *Yu F., Liu C., Yuan B., Xie C., Yu S.* // Catal. Commun. 2015. V. 68. P. 49.
14. *Shi M., Zhang D., Yu X., Li Y., Wang X., Yang W.* // Fuel Processing Technology. 2017. V. 160. P. 136.
15. *Tang N., Zhang Y., Lin F., Lu H., Jiang Z., Li C.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 11647.
16. *Tang N., Zhao X., Jiang Z., Li C.* // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. № 9. P. 1433.
17. *Lu H., Zhang Y., Jiang Z., Li C.* // Green Chem. 2010. V. 2. P. 1954.
18. *Lu H., Zhang Y., Jiang Z., Li C.* // Green Chem. 2015. V. 17. P. 817.
19. *Tao M., Zheng H., Shi J., Wang S., Wang X., Huang G.* // Catal. Surv. Asia. 2015. V. 9. P. 257.
20. *Jiang C., Wang J., Wang S., Guan H., Wang X., Huo M.* // Appl. Catalysis. B: Environmental. 2011. V. 106. P. 343.
21. *Maayan G., Popovitz-Biro R., Neumann R.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 28. P. 4968.
22. *Lu H., Ren W., Liao W., Chen W., Li Y., Suo Z.* // Appl. Catalysis. B: Environmental. 2013. V. 138. P. 79.
23. *Bertleff B., Claußnitzer J., Korth W., Wasserscheid P., Jess A., Albert J.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4110.
24. *Liu Y., Liu S., Liu S., Liang D., Li S., Tang Q., Wang X., Miao J., Shi Z., Zheng Z.* // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 3086.
25. *Li S.W., Li J.R., Gao Y., Liang L.L., Zhang R.L., Zhao J.* // Fuel. 2017. V. 197. P. 551.
26. *Li S.W., Gao R.M., Zhang R.L., Zhao J.* // Fuel. 2016. V. 184. P. 18.
27. *Li S.W., Gao R., Zhang W., Zhang Y., Zhao J.* // Fuel. 2018. V. 221. P. 1.
28. *Ding J.W., Wang R.* // Chinese Chemical Letters. 2016. V. 27. P. 655.
29. *Kozhevnikov I.V.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 171.
30. *Khenkin A.M., Neumann R.* // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 346.
31. *Mansourian S.H., Shahhosseini S., Maleki A.* // J. of In-dustrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 80. P. 576.
32. *Yang H., Zhang Q., Zhang J., Yang L., Ma Z., Wang L., Li H., Bai L., Wei D., Wang W., Chen H.* // J. of Colloid and Interface Science. 2019. V. 554. P. 572.
33. *Gao Y., Lv Z., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J.* // J. Hazardous Materials. 2018. V. 359. P. 258.
34. *Gu J., Liu M., Xun S., He M., Wu L., Zhu L., Wu X., Zhu W., Li H.* // Molecular Catalysis. 2020. V. 483. P. 110709.
35. *Sun L., Su T., Xu J., Hao D., Liao W., Zhao Y., Ren W., Deng C., Lü H.* // Green Chem. 2019. V. 21. P. 2629.
36. *Jiang W., Xiao J., Dong L., Wang C., Li H., Luo Y., Zhu W., Li H.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 8. P. 15755.
37. *Xun S., Jiang W., Guo T., He M., Ma R., Zhang M., Zhu W., Li H.* // J. of Colloid and Interface Science. 2019. V. 534. P. 239.
38. *Yu X., Shi M., Yan S., Wang H., Wang X., Yang W.* // Fu-el. 2017. V. 207. P. 13.
39. *Okun N.M., Anderson T.M., Hill C.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 3194.
40. *Okun N.M., Anderson T.M., Hill C.L.* // J. Mol. Catal. A: Chemica. 2003. V. 197. P. 283.
41. *Okun N.M., Tarr J.C., Hilleshiem D.A., Zhang L., Hard-castle K.I., Hill C.L.* // J. Mol. Catal. A: Chemica. 2006. V. 246. P. 11.
42. *Yu J., Zhu Z., Ding Q., Zhang Y., Wu X., Sun L., Du J.* // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 105.
43. *Zhou X., Li J., Wang X., Jin K., Ma W.* // Fuel Process-ing Technology. 2009. V. 90. P. 317.
44. *Chen S., Lu W., Yao Y., Chen H., Chen W.* // Reac. Ki-net. Mech. Cat. 2014. V. 111. P. 535.
45. *Zhao N., Li S., Wang J., Zhang R., Gao R., Zhao J., Wang J.* // J. Solid-State Chem. 2015. V. 225. P. 347.
46. *Zhang Y., Wang D., Zhang R., Zhao J., Zheng Y.* // Communications. 2012. V. 29. P. 21.
47. *Zhang J., Li J., Ren T., Hu Y., Ge J., Zhao D.* // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 3206.
48. *Buck T., Bohlen H., Wöhrle D.* // J. Mol. Catal. 1993. V. 80. P. 253.
49. *Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А.* // Химия и хим. тех-нология. 2017. V. 60. № 8. С. 71.
50. *Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X.* // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5273.
51. *Yashnik S.A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M.A., Sar-aev A.A., Kaichev V.V., Khitsova L.M., Ismagilov Z.R., Yamin J., Koseoglu O.R.* // Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. № 1. P. 58.

52. Lu Y., Wang Y., Gao L., Chen J., Mao J., Xue Q., Liu Y., Wu H., Gao G., He M. // *ChemSusChem*. 2008. V. 1. P. 302.
53. Gao L., Tang Y., Xue Q., Liu Y., Lu Y. // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 624.
54. Nawaf A.T., Jarullah A.T., Gheni S.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 12503.
55. Sampanthar J.T., Xiao H., Dou J., Nah T.Y., Rong X., Kwan W.P. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. V. 63. P. 85.
56. Nawaf A.T., Gheni S.A., Jarullah A.T., Mujtaba I.M. // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 138. P. 337.
57. Boikov E.V., Vakhrushin P.A., Vishnetskaya M.V. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2008. V. 44. № 4. P. 271.
58. Бойков Е.В., Вишнецкая М.В. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 2. С. 196.
59. Томский И.С., Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А., Томская Л.А. // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 586 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. P. 908].
60. Wang B., Zhu J., Ma H. // *J. of Hazardous Materials*. 2009. V. 164. P. 256.
61. Dooley K.M., Liu D., Madrid A.M., Knopf F.C. // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 468. P. 143.
62. Dong Y., Zhang J., Ma Z., Xu H., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W., Chen H. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 13995.
63. Martin S.E., Rossi L.I. // *Tetrahedron Lett.* 2001. V. 42. P. 7147.
64. Ma X., Zhou A., Song C. // *Catal. Today*. 2007. V. 123. P. 276.
65. Ban L., Liu P., Ma C., Dai B. // *Catal. Today*. 2013. V. 211. P. 78.
66. Ma C., Dai B., Xu C., Liu P., Qi L., Ban L. // *Catal. Today*. 2013. V. 211. P. 84.
67. Long J., Xie X., Xu J., Gu Q., Chen L., Wang X. // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 622.
68. Gu Q., Wen G., Ding Y., Wu K.H., Chen C., Su D. // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 1175.
69. Zhang W., Zhang H., Xiao J., Zhao Z., Yuand M., Li Z. // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 211.
70. Wu P., Zhu W., Dai B., Cha Y., Li C., Li H., Zhang M., Jiang W., Li H. // *Chem. Engineering J.* 2016. V. 301. P. 123.
71. Wu P., Zhu W., Chao Y., Zhang J., Zhang P., Zhu H., Li C., Chen Z., Li H., Dai S. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 144.
72. Rao T.V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B.R., Sharma Y.K., Nanoti S.M., Garg M.O. // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. P. 3420.
73. Livingston S.R., Landry C.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 13214.
74. Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 2003. V. 48. № 2. P. 531.
75. Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. // *Energy & Fuels*. 2004. V. 18. P. 116.
76. Guo W., Wang C., Lin P., Lu X. // *Appl. Energy*. 2011. V. 88. P. 175.
77. Lu H., Gao J., Jiang Z., Wang Y., Song B., Li C. // *Chem. Commun.* 2007. V. 2. P. 150.
78. Imtiaz A., Waqas A., Muhammad I. // *Chinese J. of Catalysis*. 2013. V. 34. P. 1839.
79. da Silva M.J., Teixeira M.G. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 8192.
80. Li J.K., Xu Y.Q., Hu C.W. // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. V. 60. P. 12.
81. Ribeiro S., Julião D., Cunha-Silva L., Domingues V., Valença R., Ribeiro J., de Castro B., Balula S. // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 268.
82. Mirhoseini H., Taghdiri M. // *Fuel*. 2016. V. 167. P. 60.
83. Jiang W., Li H., Wang C., Liu W., Guo T., Liu H., Zhu W., Li H. // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 10. P. 8164.
84. Gómez-Paricio A., Santiago-Portillo A., Navalón S., Concepción P., Alvaro M., Garcia H. // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 508.
85. Wang C., Chen Z., Zhu W., Wu P., Jiang W., Zhang M., Li H., Zhu W., Li H. // *Energy Fuels*, 2017. V. 31. P. 1376.
86. Zhang Y., Wang R. // *Diamond & Related Materials*. 2017. V. 73. P. 161.
87. Xu X., Moulign J.A., Ito E., Wagemans R., Makkee M. // *Chem. Sus. Chem.* 2008. V. 1. P. 817.
88. Dumont V., Oliviero L., Mauge F., Houalla M. // *Catalysis Today*. 2008. V. 130. P. 195.
89. Paniv P.M., Pyshev S.V., Gaivanovich V.I., Lazorko O.I. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2006. V. 42. № 3. P. 159.