

УДК 542.943

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2023 г. О. О. Гуль^а, *, П. Д. Поликарпова^а, **, А. В. Акопян^а, А. В. Анисимов^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра химии нефти и органического катализа, химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lesi00gul@gmail.com

**e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 14.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Биметаллические гетерогенные катализаторы на основе SBA-15, содержащие в своем составе оксиды молибдена и железа, исследованы в реакциях окисления модельных смесей сероорганических соединений. Добавка железа (в виде оксида железа(III)) в количестве 0.05 мас. % к катализатору 5% Mo/SBA-15 была наиболее эффективной. исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оценено влияние основных параметров окисления (время Катализаторы реакции, температура, состав и количество катализатора, количество окислителя) на конверсию дибензотиофена как компонента модельной смеси. Подобраны оптимальные условия окисления, позволяющие достичь исчерпывающего превращения субстрата: мольное отношение $H_2O_2 : S = 2 : 1$, 0.5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, 60 мин, 60°C. Катализаторы могут быть использованы не менее 5 циклов без потери активности при промежуточной промывке от продуктов окисления.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, дибензотиофен, пероксид водорода, оксиды переходных металлов, биметаллический катализатор, SBA-15

DOI: 10.31857/S0453881123050039, EDN: MYRFJB

ВВЕДЕНИЕ

При растущей потребности общества в топливе нефть в современном мире остается одним из основных источников энергии [1], что неизбежно приводит к возникновению комплекса технологических и экологических проблем. Процессы, связанные с добычей, транспортировкой и переработкой углеводородного сырья, увеличивают концентрацию ядовитых газов в атмосфере: оксиды серы, азота, углерода [2, 3]. При сгорании топлива в окружающую среду выделяется оксид серы, который становится причиной кислотных дождей, экологических проблем, респираторных заболеваний человека, коррозии технологического оборудования и т.д. [4]. Помимо кислотных дождей в

атмосфере также образуются тропосферный озон и кислотный смог [5].

Одним из наиболее перспективных альтернативных методов снижения содержания серы в топливе является окислительное обессеривание, которое позволяет достичь глубокого обессеривания за счет полного удаления устойчивых тиофеновых соединений. Основные преимущества процесса – низкая температура, атмосферное давление и широкий выбор доступных окислителей: пероксид водорода [6], воздух [7], органические пероксиды [8], озон [9], феррат калия [10]. Окисленные серосодержащие соединения могут быть селективно удалены методами адсорбции или экстракции [11].

В процессе окислительного обессеривания используются как гомогенные [12], так и гетерогенные [13, 14] катализаторы. Гомогенные каталитические системы обладают низкой стоимостью, но их сложно отделить от реакционной смеси. Поэтому предпочтение отдается системам на основе гетерогенных катализаторов, проявляющих высокую активность в процессе окисления за счет высокой площади поверхности используемых материалов, химической и гидротермальной стабиль-

Сокращения и обозначения: MeSPh – метилфенилсульфид; ДБТ – дибензотиофен; БТ – бензотиофен; 4-МДБТ – 4-метилдибензотиофен; 4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЖН – модель Баррета–Джойнера–Халенды; НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $S_{уд}$ – удельную площадь поверхности; $V_{пор}$ – общий объем пор; $D_{пор}$ – диаметр пор; $A_{уд}$ – удельная активность.

ности [15]. В качестве носителей активной фазы в литературных источниках описано применение мезопористых материалов [16], цеолитов [17], пористых ароматических каркасов (PAF) [18], оксидов [19], силикоалюмофосфатов (SAPO) [20]. Известно, что для приготовления гетерогенных катализаторов окислительного обессеривания наиболее предпочтительным является мезопористый носитель SBA-15 благодаря своим структурным характеристикам и высокой термической стабильности [21]. SBA-15 демонстрирует самую высокую механическую стабильность и имеет более толстые стенки пор по сравнению с другими ранее полученными мезопористыми материалами, например MCM-41 [22], а наличие силанольных групп позволяет легко модифицировать поверхность SBA-15 различными химическими соединениями [23].

Чаще всего в состав катализатора окислительно-го обессеривания входят оксиды переходных металлов [24, 25], полиоксометаллаты (ПОМ) [26], ионные жидкости [27]. Оксиды переходных металлов вызывают наибольший интерес благодаря своей доступности, простоте синтеза и устойчивости в органических растворителях [28]. В процессе окислительного обессеривания активно изучаются монометаллические оксиды переходных металлов: вольфрама [29], молибдена [30], меди [31], хрома [32], титана [33] и кобальта [34]. Также известно и об эффективном применении Fe^{3+} в окислительном обессеривании сероорганических соединений [8], оксид которого привлекает внимание за счет сочетания каталитической активности и низкой стоимости [35]. Соединения на основе железа в гетерогенных системах позволяют избежать формирования гидроксида железа, способного выпадать в осадок, а также предоставляют возможность работать в широком диапазоне pH и легко отделять катализатор от реакционной смеси [36].

В процессе окислительного обессеривания перечисленные выше системы на основе переходных металлов в основном используются для повышения эффективности окислителя. Однако активность монометаллических катализаторов ограничена присутствием только одного металла в составе [37]. Биметаллические катализаторы могут реализовывать два разных механизма реакции окисления. Например, оксиды молибдена и вольфрама в присутствии пероксида водорода способны формировать активные пероксокомплексы [38], в то время как железосодержащие реагенты типа Фентона образуют в системе $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ радикалы $\cdot\text{OH}$ и O_2^- [39]. В работе [40] было экспериментально доказано, что O_2^- являются основными радикалами, окисляющими дибензотиофен (ДБТ) в дибензотиофенсульфон (ДБТС).

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы впервые изучить влияние добавки оксида железа на активность молибденсодержащего катализатора 5% Mo/SBA-15. Был обнаружен и изу-

чен синергетический эффект двух металлов, подобран состав катализатора и оптимальные условия для окисления модельной смеси, содержащей дибензотиофен. Показано, что добавка железа в количестве 0.05 мас. % в состав молибденсодержащего катализатора позволяет снизить количество используемого окислителя без снижения конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мезопористого носителя SBA-15

SBA-15 был приготовлен по методике, описанной ранее в работе [21].

Синтез MeMo/SBA-15

Полученный мезопористый носитель модифицировали оксидами молибдена и железа методом пропитки по влагоемкости. Для этого 1 г SBA-15 помещали в раствор, содержащий 0.0923 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, “Sigma-Aldrich”) и 0.0033–0.1320 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, и выдерживали в течение 1 ч на роторном испарителе при 40°C. Затем для удаления воды поднимали температуру до 60°C. Полученные образцы сушили в течение 16 ч в сушильном шкафу в температурном интервале 80–110°C с подъемом температуры на 10°C каждые 4 ч. На последнем этапе синтезированный биметаллический катализатор прокаливали в течение 5 ч при 550°C при нагреве со скоростью 5°C/мин.

Для сопоставления с полученными ранее результатами количество молибдена в составе биметаллического катализатора не варьировали и сохраняли постоянным и равным 5 мас. %, в работе катализатор обозначен FeMo/SBA-15.

Расчет удельной активности катализатора ($A_{\text{уд}}$) синтезированного катализатора был проведен по следующей формуле:

$$A_{\text{уд}} = C / (n \times t),$$

где C – конверсия субстрата, моль; n – активные центры оксида молибдена, моль; t – время реакции, с.

Окисление модельных смесей в присутствии гетерогенных катализаторов

Объектом исследования активности катализаторов были выбраны модельные смеси на основе додекана, содержащие метилфенилсульфид (MeSPh, 98%, “Sigma Aldrich”), дибензотиофен (ДБТ, 98%, “Sigma Aldrich”), бензотиофен (БТ, “Sigma Aldrich”), 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ, 96%, “Sigma Aldrich”), 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ, 96%, “Sigma Aldrich”) с исходным содержанием серы 500 ppm.

Процесс окислительного обессеривания вели в присутствии 0.0093–0.0555 г (0.25–1.5 мас. %) катализатора и 0.0034–0.4 мл пероксида водорода

(H_2O_2 , 50%, “Prime-Chemicals-Group”) в 5 мл модельной смеси. Реакцию осуществляли в стационарных стеклянных реакторах со скоростью перемешивания 700 об./мин, мольное отношение окислителя к сере составляло от 2 : 1 до 8 : 1.

Реакции окисления с целью получения достоверного результата проводили по три раза, погрешность эксперимента не превышала 5%. Методом газовой хроматографии был подтвержден единственный продукт реакции окисления – сульфон. Продуктов окисления додекана зафиксировано не было.

Аналитическое оборудование

Анализ продуктов реакции окислительного обессеривания и чистоты используемых веществ выполняли на хроматографе Кристалл-2000М (“Хроматэк”, Россия). По изменениям относительной площади пиков субстрата и продуктов рассчитывали концентрации (мас. %) исследуемых веществ. В хроматографе “Кристалл-2000М” был использован пламенно-ионизационный детектор с температурой 250°C, колонка – Zebtron, $L = 30$ м, $d = 0.32$ мм, скорость нагрева – 20°C/мин, жидкая фаза ZB-1, программирование температуры от 100 до 250°C. В качестве газа-носителя применяли азот ($P = 200$ кПа), объемная скорость потока – 30 мл/мин.

Исследование пористой структуры катализаторов проводили на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) (“Micromeritics”, США) при 77 К. В течение 12 ч образцы дегазировали при температуре 350°C и давлении 3×10^{-3} атм. По модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$ определяли удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) образцов. Общий объем пор ($V_{пор}$) и диаметр пор ($D_{пор}$) рассчитывали по модели ВЖН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR200 (“Thermo Scientific”, США) в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при использовании кристалла ZnSe.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли на микроскопе JEM-2100 (“JEOL”, Япония) с напряжением электронной трубки 200 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре Rotaflex RU-200 (“Rigaku”, Япония), рентгеновский источник Rotaflex RU-200, широкоугольный гониометр D/MAX-B. Режим работы источника – 50 кВ, 100 мА, съемку вели в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне 0.5°–5° по 2θ с шагом 0.04° и скоростью 2°/мин.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре OMICRON

ESCA+ (“OMICRON”, Германия) регистрировали рентгеновские спектры поверхностных слоев. Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживали ниже 8×10^{-10} мбар, источником излучения служил алюминиевый анод Al-K_α (1486.6 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании литературных данных в качестве второго металла для модификации монометаллического Mo/SBA-15 было выбрано железо как один из наиболее перспективных промоторов катализатора окислительного обессеривания [41]. Содержание железа варьировали в интервале 0.05–5 мас. %.

Физико-химические характеристики

Пористая структура синтезированных катализаторов на основе железа и молибдена была исследована методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Для всех катализаторов и носителя получены изотермы IV типа с выраженной петлей гистерезиса, характерной для мезопористых материалов (рис. 1). Из рис. 1 видно, что структура мезопор при нанесении металла не подвергается значительным изменениям.

Параметры, приведенные в табл. 1, согласуются с результатами исследований, посвященных гетерогенным катализаторам на основе мезопористого носителя SBA-15 [42]. Размер пор приготовленных катализаторов соответствует размеру молекулы окисляемого сероорганического соединения ДБТ, что подтверждает возможность свободной диффузии крупных сероорганических молекул в поры носителя. При нанесении металлов на мезопористый SBA-15 наблюдается уменьшение удельной площади поверхности, объема и

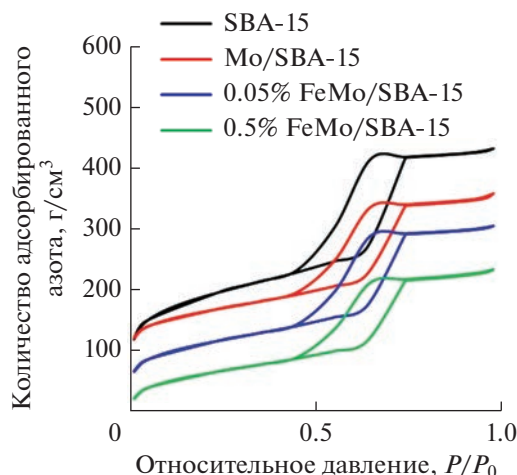


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

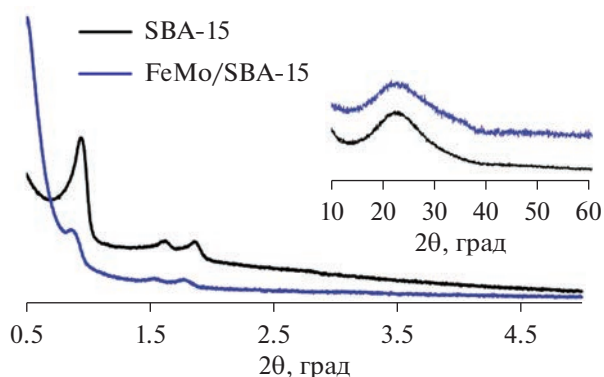
Таблица 1. Характеристики пористой структуры носителя и синтезированных катализаторов, полученные методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å
SBA-15	580	0.532	41
Mo/SBA-15	379	0.422	42
0.05%FeMo/SBA-15	363	0.420	41
0.5%FeMo/SBA-15	328	0.373	42

размера пор, что, возможно, связано с экранированием поверхности оксидами металлов (табл. 1).

С целью определения фазового состава биметаллического катализатора содержание железа было увеличено до 5 мас. %, так как предел обнаружения использованных рентгеновских методов не позволяет анализировать металл в малых количествах. Исследование фазового состава биметаллического катализатора и носителя было проведено методом РФА. На дифрактограммах (рис. 2) присутствуют характерные пики на малых углах около 1°, 1.5° и 1.8°, соответствующие типу симметрии P6mm гексагональной решетки пор в SBA-15. Дифрактограмма биметаллического катализатора на основе SBA-15 идентична таковой чистого носителя, что подтверждает успешную модификацию без изменений в структуре SBA-15. Отсутствие дифракционных пиков, относящихся к железу и молибдену, свидетельствует о высокой дисперсности нанесенных фаз.

Методом РФЭС была изучена электронная структура и состав поверхности катализатора 5%FeMo/SBA-15. Согласно полученным результатам, исследуемый образец состоит из кислорода, кремния, углерода, молибдена и железа (рис. 3а). Пик, относящийся к состоянию $Fe2p_{3/2}$ и характерный для связи Fe–O, зафиксирован на при 710.8 эВ. На рис. 3б показаны состояния молибдена: Mo^{6+} – пик $Mo3d_{5/2}$ с максимальной интенсивностью линии на 232.5 эВ, $[MoO_4]$ – на 232.2 эВ, Mo^{+5} – на 231.1 эВ, Mo^{+4} – на 229.7 эВ [43, 44].

**Рис. 2.** Дифрактограммы катализаторов SBA-15 и FeMo-SBA-15.

Присутствие фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ в составе катализатора 5%FeMo/SBA-15 подтверждено методом РФЭС. Известно, что в биметаллических системах происходит перенос электронов от металлов с меньшей электроотрицательностью к металлам, у которых этот показатель выше. Так как электроотрицательность железа равна 1.83, а молибдена – 2.16, то в фазе $Fe_2(MoO_4)_3$ железо находится в электронодефицитном состоянии, а молибден – в электроноизбыточном, тем самым усиливая связь Fe–O [44, 45]. Согласно литературным данным $Fe_2(MoO_4)_3$ обладает меньшей активностью в процессе окислительного обессеривания, чем чистые оксиды железа(III) и молибдена(VI) [46]. Соответственно, при увеличении содержания железа в катализаторе количество фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ возрастает, что негативно сказывается на конверсии сероорганических соединений.

Окисление сероорганических соединений

Наибольшей конверсии ДБТ можно достичь при содержании железа в биметаллическом катализаторе 0.05 мас. %, в то время как его повышение до 5 мас. % значительно ухудшает показатели процесса окислительного обессеривания. Таким образом, наиболее активным оказался катализатор, содержащий 0.05 мас. % железа (рис. 4а). Далее в работе он обозначен как FeMo/SBA-15.

Известно, что в процессе окислительного обессеривания одновременно протекают две реакции: окисление ДБТ и разложение пероксида водорода [47]. Зависимость активности биметаллического катализатора от количества пероксида водорода проходит через максимум при двухкратном избытке окислителя (рис. 4б). Дальнейший рост содержания окислителя приводит к снижению конверсии ДБТ, что можно объяснить разложением пероксида водорода с появлением воды, препятствующей реакции окисления ДБТ. При увеличении количества окислителя образуется больше воды, а это в свою очередь ведет к слипанию катализатора, ухудшению доступности активных центров и затруднению диффузии сероорганических субстратов в поры носителя. Следовательно, переизбыток пероксида водорода также уменьшает степень обессеривания субстрата [47]. Таким образом, добавка железа в составе биметаллического катализатора позволяет использо-

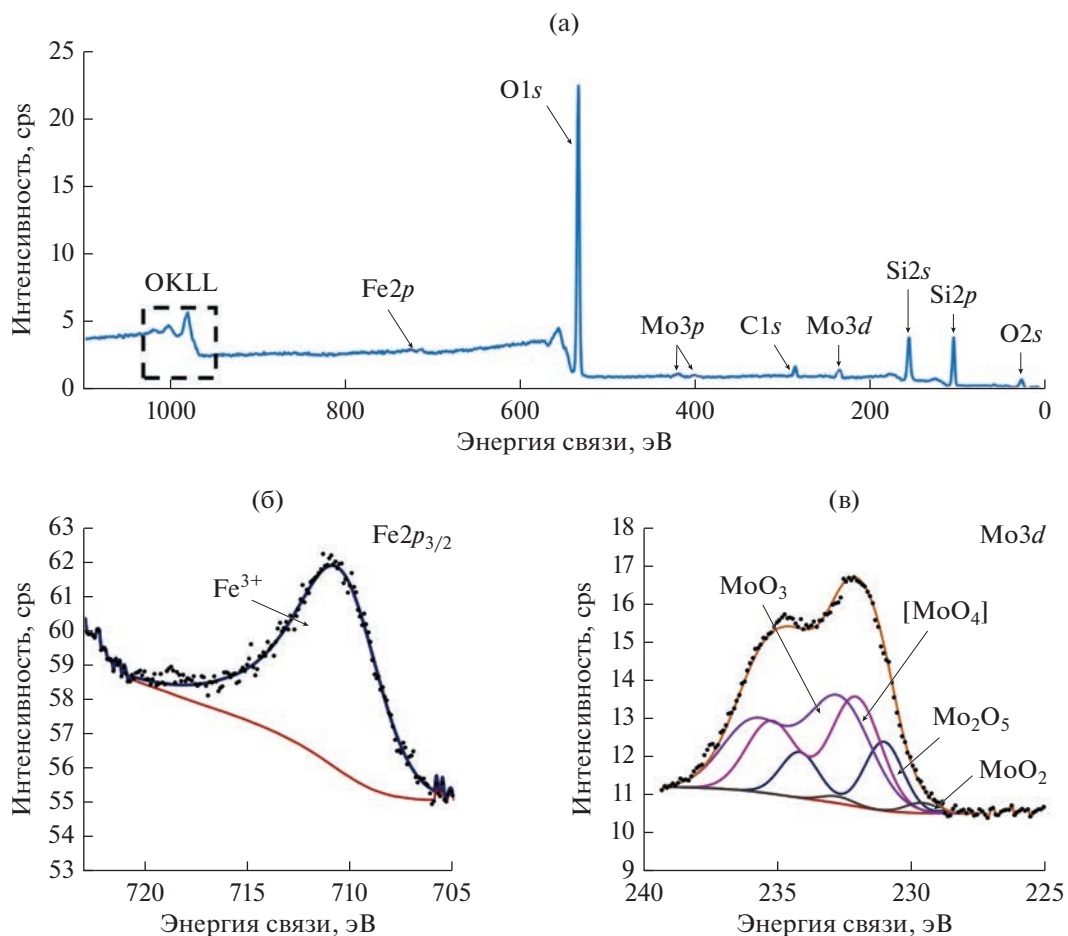


Рис. 3. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% FeMo/SBA-15 (а). Спектр внутреннего уровня Fe2p (б) и Mo3d (в).

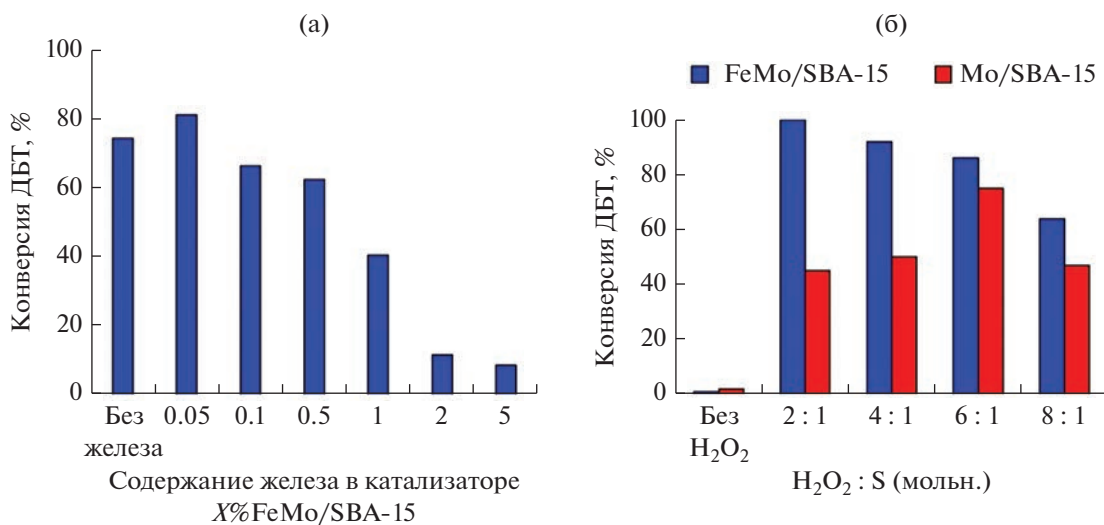


Рис. 4. Влияние содержания железа в катализаторе (а) и количества пероксида водорода и состава катализатора (б) на конверсию ДБТ. Условия окисления: H₂O₂: S = 6:1, T = 60°C, 0.5 мас. % катализатора, 30 мин (а); T = 60°C, 0.5 мас. % катализатора, 0.05 мас. % Fe, 60 мин (б). Для синтезированного ранее катализатора Mo/SBA-15 использованы данные работы [38].

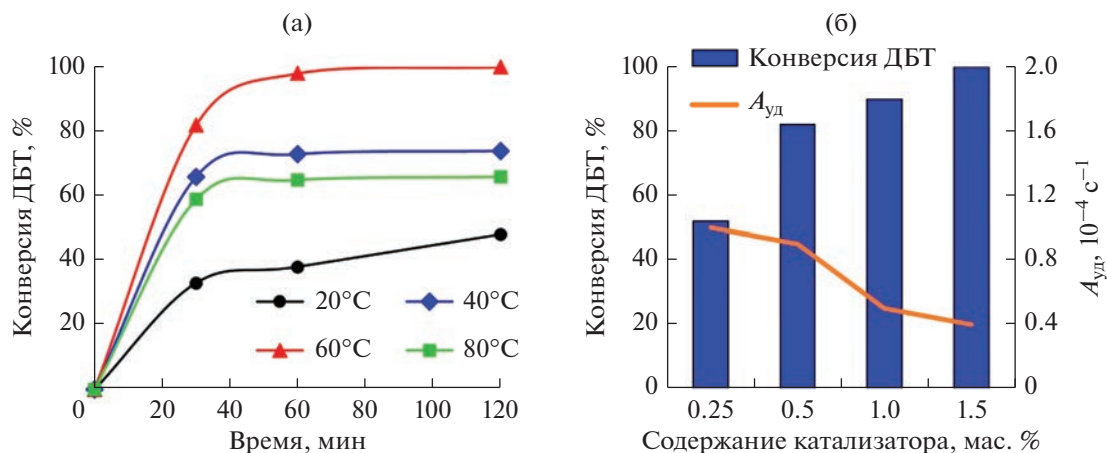


Рис. 5. Влияние температуры на конверсию ДБТ (а); влияние количества катализатора FeMo/SBA-15 на конверсию ДБТ и $A_{уд}$ (б). Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, 0.5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, 60 мин (а); $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, $T = 60^\circ\text{C}$, 30 мин. Содержание Fe – 0.05 мас. %.

вать малые количества пероксида водорода, что делает процесс окислительного обессеривания более перспективным и безопасным для применения в промышленности.

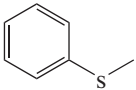
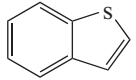
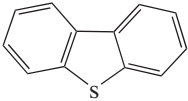
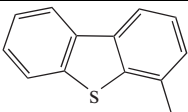
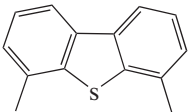
Окислительное обессеривание в присутствии синтезированного катализатора FeMo/SBA-15 протекает уже при комнатной температуре, однако наибольшая степень окисления сероорганических соединений достигается при 60°C (рис. 5а). Повышение температуры до 80°C в присутствии

биметаллического образца FeMo/SBA-15 снижает конверсию ДБТ, что связано с более интенсивным разложением пероксида водорода [48].

При увеличении содержания катализатора в реакционной смеси до 1.5 мас. % за 30 мин происходит полное окисление ДБТ. Дальнейшее повышение его количества в смеси нецелесообразно, так как значения $A_{уд}$ практически не меняются (рис. 5б).

В табл. 2 представлены результаты исследования активности катализатора FeMo/SBA-15 в процессе

Таблица 2. Окисление различных сероорганических соединений*

Субстрат	Электронная плотность на атоме серы [5, 6]	Конверсия, %
 MeSPh	5.915	100
 БТ	5.739	51
 ДБТ	5.758	100
 4-МДБТ	5.759	98
 4,6-ДМДБТ	5.760	95

* Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, $T = 60^\circ\text{C}$, 0.5 мас. % катализатора, 60 мин.

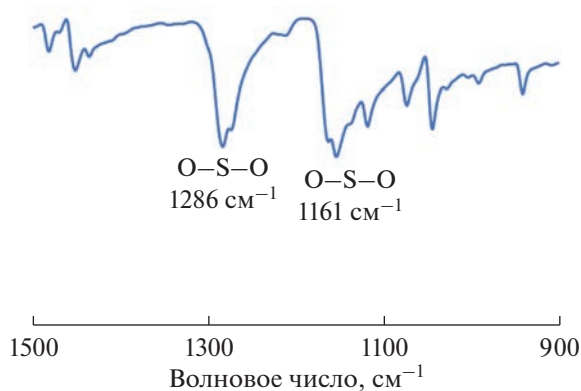


Рис. 6. ИК-спектр ДБТ-сульфона в порах катализатора FeMo/SBA-15 после реакции окислительного обессеривания. Содержание Fe – 0.05 мас. %.

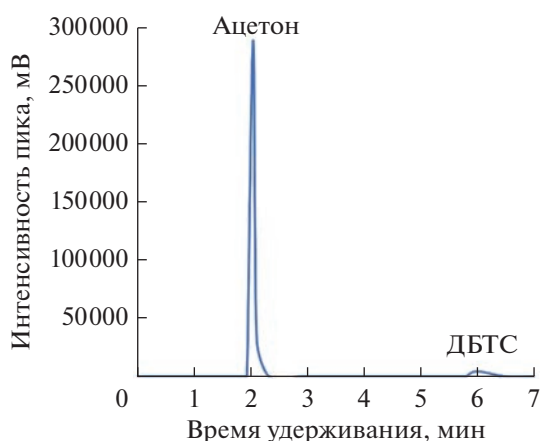


Рис. 7. Хроматограмма промывочного раствора. Условия окисления: 60°C, 30 мин, 0.5 мас. % катализатора, $H_2O_2 : S = 2 : 1$, FeMo/SBA-15. Содержание Fe – 0.05 мас. %.

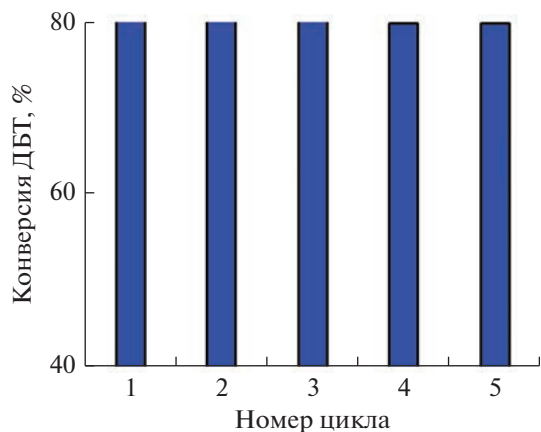


Рис. 8. Активность катализатора в реакции окисления ДБТ в течение 5 циклов реакции. Условия окисления: $H_2O_2 : S = 2 : 1$, 0.5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, содержание Fe – 0.05 мас. %, 30 мин.

окисления модельных смесей на основе различных сероорганических соединений, таких как MeSPh, БТ, ДБТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ. Конверсия сернистых соединений снижается в ряду MeSPh > ДБТ > 4-МДБТ > 4,6-ДМДБТ > БТ, что хорошо согласуется с литературными данными для аналогичных каталитических систем [49].

Возможность повторного использования – один из наиболее важных параметров использования гетерогенных катализаторов. Методами ИК-Фурье спектроскопии (рис. 6) и хроматографического анализа (рис. 7) подтверждено присутствие ДБТ-сульфонов в порах катализатора после реакции окислительного обессеривания. Полосы поглощения, обнаруженные на 1286 и 1161 cm^{-1} , соответствуют симметричным и ассиметричным колебаниям связи $O \leftarrow S \rightarrow O$ в ДБТС [50, 51]. В связи с этим проводили промывку катализатора ацетоном с последующей сушкой на воздухе, так как окисленные сероорганические соединения необходимо удалять после каждого цикла реакции. Регенерация дает возможность повторного применения катализатора в процессе окислительного обессеривания, а синтезированный FeMo/SBA-15 продолжает активно работать до пяти окислительных циклов (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биметаллические гетерогенные катализаторы на основе железа и молибдена были впервые синтезированы и исследованы в процессе окислительного обессеривания модельных смесей сероорганических соединений. Показано, что добавка железа в количестве 0.05 мас. % позволяет рационально использовать окислитель, что делает процесс более безопасным для практического использования. На основе результатов анализа РФЭС сделан вывод, что увеличение содержания железа в составе катализатора приводит к образованию фазы $Fe_2(MoO_4)_3$, которая, согласно литературным источникам, малоактивна в процессе окислительного обессеривания. Исследовано влияние на конверсию дибензотиофена таких параметров окисления, как количество железа в катализаторе, температура и время реакции, количество окислителя и катализатора. Полное превращение ДБТ в сульфон было достигнуто в присутствии биметаллического катализатора FeMo/SBA-15, содержащего 0.05 мас. % железа, за 30 мин при мольном соотношении $H_2O_2 : S = 2 : 1$ и температуре 60°C. Синтезированный катализатор может быть применен в реакции окисления модельной смеси на основе ДБТ не менее чем в 5 циклах без значительной потери активности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang M., Liu J., Li H., Wei Y., Fu Y., Liao W., Zhu L., Chen G., Zhu W., Li H. // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 271. P. 118936.
2. Lim X., Ong W. // Nanoscale Horizons. 2021. V. 6. № 8. P. 588.
3. Song Y., Fang W., Liu C., Sun Z., Li F., Xu L. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 141. P. 109395.
4. Tugrul Albayrak A., Tavman A. // Ultrason. Sonochem. 2022. V. 83. P. 105845.
5. Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Abbas G., Qurashi A., Hussain M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2021. P. 1.
6. Ahmadian M., Anbia M. // Fuel. 2022. V. 324. P. 124471.
7. Li A., Song H., Meng H., Lu Y., Li C. // Fuel. 2022. V. 310. P. 122430.
8. Abdullah W., Ali R., Bakar W. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 58. P. 344.
9. Alibolandi M., Darian J., Ghaedian M., Royae S., Shafeghat A. // Korean J. Chem. Eng. 2020. V. 37. № 11. P. 1867.
10. Choi A., Roces S., Dugos N., Futralan C., Lin S., Wan M. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014. V. 45. № 6. P. 2935.
11. Campos-Martin J., Capel-Sanchez M., Perez-Presas P., Fierro J. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. V. 85. № 7. P. 879.
12. More N., Gogate P.R. // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 51. P. 58.
13. Dizaji A., Mokhtarani B., Mortaheb H. // Fuel. 2019. V. 236. P. 717.
14. Ахмадуллин Р.М., Буй Д.Н., Ахмадуллина А.Г., Самуилов Я.Д. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. P. 348.
15. Haghighi M., Gooneh-Farahani S. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. № 32. P. 39923.
16. Kim T., Kim M., Kleitz F., Nair M., Guillet R., Jeong K., Chae H., Kim C., Jeong S. // ChemCatChem. 2012. V. 4. № 5. P. 687.
17. Du Q., Guo Y., Wu P., Liu H., Chen Y. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 275. P. 61.
18. Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 45. P. 20562.
19. Abubackar H.N., Bengelsdorf F.R., Dürre P., Veiga M.C., Kennes C. // Appl. Energy 2016. V. 169. P. 210.
20. Goldberg M.A., Akopyan A.V., Gafurov M.R., Makshakova O.N., Donskaya N.O., Fomin A.S., Polikarpova P.P., Anisimov A.V., Murzakhanov F.F., Leonov A.V., Konovalov A.A., Kudryavtsev E.A., Barinov S.M., Komlev V.S. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 21. P. 11604.
21. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 11. P. 14611.
22. Andrei R.D., Cambrozzi N., Bonne M., Lebeau B., Hulea V. // J. Porous Mater. 2019. V. 26. № 2. P. 533.
23. Ojeda-López R., Pérez Hermosillo I.J., Esparza-Schulz J., Cervantes-Urbe A., Domínguez A. // Adsorption. 2015. V. 21. P. 659.
24. Farghadani M., Mahdavi V. // Fuel Process. Technol. 2022. V. 236. P. 107415.
25. Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 262.
26. Wang J., Yang B., Peng X., Ding Y., Yu S., Zhang F., Zhang L., Wu H., Guo J. // Chem. Eng. J. 2022. V. 429. P. 132446.
27. Su T., Chi M., Chang H., Jin Y., Liao W., Ren W., Zhao D., Len C., Lü H. // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 632. 2021. P. 127821.
28. Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 5. P. 2246.
29. He J., Zhou S., Wu P., Wu Y., He L., Zhu L., Zhu W., Li H. // Fuel Process. Technol. 2022. V. 236. P. 107399.
30. Deng C., Wu P., Zhu L., He J., Tao D., Lu L., He M., Hua M., Li H., Zhu W. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 20. P. 100680.
31. Ammar S., Kareem Y., Ali A. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 6. P. 6780.
32. Li X., Zhang L., Sun Y. // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 1091.
33. Zhang M., Fu Y., Wang C., Wei Y., Gao Y., Yang W., Fan L., Zhu W., Li H. // Petrol. Sci. 2022. V. 19. № 1. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.09.042>
34. Beshkoofeh S., Ghalami-Choobar B., Shahidian Z., Khosharay S. // Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2021. V. 40. № 6. C. 1777.
35. Nazmi N.A.S.M., Razak F.I.A., Mokhtar W.N.A.W., Ibrahim M.N.M., Adam F., Yahaya N., Rosid S.J.M., Shukri N.M., Abdullah W.N.W. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2022. V. 315. P. 123239.
36. Wang G., Zhang J., Liu Y. // Korean J. Chem. Eng. 2013. V. 30. № 5. P. 1.
37. Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A., Mokhtar W.N.A.W. // Fuel Process. Technol. 2012. V. 101. P. 78.
38. Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. // Pure Appl. Chem. 2021. V. 93. № 2. P. 231.
39. Сычев А.Я., Исаак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988. 215 с.
40. Jiang W., Zhu W., Li H., Chao Y., Xun S., Chan Y., Li H., Zhao Z. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2014. V. 382. P. 8.
41. Tireli A., do Rosário Guimarães I., de Castro G.M.M., Gonçalves M.A., de Castro Ramalho T., Guerreiro M.C. // Environ. Sci. Poll. Res. 2020. V. 27. P. 14963.
42. Karpov S.I., Roessner F., Selemenov V.F. // J. Porous Mater. 2014. V. 21. № 4. P. 449.
43. Eseva E.A., Lukashov M.O., Cherednichenko K.A., Levin I.S., Akopyan A.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 39. P. 14154.
44. Wang B., Li X., Chen P., Zhu B. // J. Alloys Compd. 2019. V. 786. P. 440.
45. Qin S., Zhang C., Xu J., Yang Y., Xiang H., Li Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 392. № 1–2. P. 118.
46. Zhou Q., Fu S., Zou M., He Y., Wu Y., Wu T. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 85. P. 69388.
47. Wang C., Miao Q., Huang X., Li J., Duan Y., Yan L., Jiang Y., Lu S. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 43. P. 18745.
48. Li H., Zhu W., Wang Y., Zhang J., Lu J., Yan Y. Deep oxidative desulfurization of fuels in redox ionic liquids based on iron chloride // Green Chem. 2009. V. 11. № 6. P. 810.
49. Khayyat S., Roselin L.S. // J. Saudi Chem. Soc. 2017. V. 21. № 3. P. 349.
50. Cao Y., Wang H., Ding R., Wang L., Liu Z., Lv B. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 589. P. 117308.
51. Chamack M., Mahjoub A.R., Aghayan H. // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 94. P. 565.

Bimetallic Heterogeneous Catalysts for the Oxidation of Sulfur-Containing Compounds with Hydrogen Peroxide

O. O. Gul¹, *, P. D. Polikarpova¹, **, A. V. Akopyan¹, and A. V. Anisimov¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis, Faculty of Chemistry, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: lesi00gul@gmail.com*

***e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru*

Bimetallic heterogeneous catalysts based on SBA-15 containing molybdenum and iron oxides were studied in the oxidation reactions of model mixtures of organosulfur compounds. Iron additive (in the form of iron(III) oxide) in the amount of 0.05 wt % to the catalyst 5%Mo/SBA-15 turns out to be the most effective. The catalysts were confirmed by a complex of physicochemical methods: low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy. The influence of the main oxidation parameters (reaction time, temperature, composition and amount of catalyst, amount of oxidizer) on the conversion of dibenzothiophene as a component of the model mixture was investigated. Optimal oxidation conditions that allow to achieve total transformation of the substrate were selected: $H_2O_2 : S = 2 : 1$, 0.5 wt % of the catalyst FeMo/SBA-15, 60 min, 60°C; catalysts can be used for at least 5 cycles without loss of activity during their intermediate washing from oxidation products.

Keywords: oxidative desulfurization, dibenzothiophene, hydrogen peroxide, transition metal oxides, bimetallic catalyst, SBA-15