

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*



Сальников Антон Васильевич

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА  
ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – нефтехимия  
02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

Исмагилов Зинфер Ришатович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Яшник Светлана Анатольевна

Томск – 2017 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
<b>Глава 1 Литературный обзор.....</b>	<b>12</b>
1.1 Сернистые соединения, содержащиеся в углеводородном сырье.....	12
1.2 Способы очистки дизельной фракции от сернистых соединений...	
1.2.1 Процесс гидрообессеривания дизельной фракции.....	17
1.2.2 Адсорбционная очистка дизельной фракции от сернистых соединений.....	21
1.2.3 Экстракционные методы очистки дизельной фракции от сернистых соединений.....	27
1.2.4 Окислительная очистка дизельной фракции от сернистых соединений.....	31
<b>Глава 2 Объекты и методы исследования .....</b>	<b>41</b>
2.1 Изучение окислительной каталитической очистки дизельной фракции и модельных смесей от сернистых соединений кислородом на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах .....	41
2.2 Приготовление медь-цинк-алюмооксидных катализаторов .....	47
2.3 Методы анализа физико-химических и окислительно-восстановительных свойств CuZnAlO катализаторов .....	48
<b>Глава 3 Исследование окислительной очистки модельной смеси от ДБТ растворенного в толуоле на CuZnAlO катализаторах с различным содержанием меди .....</b>	<b>53</b>
3.1 Исследование активности в окислительной очистке модельной смеси .....	53
3.2 Исследование состава жидких продуктов в окислительной каталитической очистки модельных смесей .....	57
3.3 Исследование физико-химических и окислительно-восстановительных свойств катализаторов до и после окислительной очистки.....	59

Основные выводы по главе 3 .....	69
<b>Глава 4 Исследование окислительной очистки модельных смесей от тиофена, ДБТ и ДМДБТ на CuZnAlO катализаторе модифицированном анионными и катионными добавками .....</b>	<b>71</b>
4.1 Влияние анионных и катионных добавок в 45CuZnAlO катализатор на селективность окислительной каталитической очистки от сернистых соединений .....	71
4.2 Влияние структуры сернистого соединения: тиофена, ДБТ и ДМДБТ на эффективность их удаления методом окислительной каталитической очистки на 45CuZnAlO катализаторе модифицированном соединениями $\text{VO}_2^-$ и $\text{MoO}_4^{2-}$ .....	86
4.2.1 Индивидуальное удаление сернистых соединений методом окислительной каталитической очистки из модельной смеси .....	86
4.2.2 Удаление сернистых соединений методом окислительной каталитической очистки из модельной смеси содержащей несколько сернистых соединений .....	91
4.2.3 Состав продуктов окислительной каталитической очистки модельного топлива, содержащего сернистые соединения различной структуры .....	93
4.2.4 Изучение сорбционной способности $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ /45CuZnAlO катализатора к сернистым соединениям в бескислородной среде.....	97
4.2.5 Влияние азотсодержащих углеводородных соединений на окислительную каталитическую очистку модельной смеси от сернистых соединений .....	98
4.2.6 Влияние углеводородной матрицы на глубину окислительной каталитической очистки модельной смеси от сернистых соединений.....	100
4.3 Исследование физико-химических свойств катализаторов после окислительной каталитической очистки.....	103

Основные выводы по главе 4.....	113
<b>Глава 5 Окислительная каталитическая очистка дизельной фракции от сернистых соединений на CuZnAlO катализаторах, немодифицированном и модифицированном добавками <math>\text{VO}_2^-</math> и <math>\text{MoO}_4^{2-}</math>.....</b>	<b>115</b>
5.1 Активность и физико-химические свойства катализаторов в окислительной очистке дизельной фракции от сернистых соединений ...	115
5.2 Исследование состава дизельной фракции после окислительной каталитической очистки от сернистых соединений.....	117
Основные выводы по главе 5.....	124
Выводы.....	125
Список литературы.....	128

## ВВЕДЕНИЕ

В мировой практике на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) широкое распространение получил процесс гидрообессеривания моторных топлив, основанный на проведении реакции взаимодействия сернистых соединений с водородом при повышенных давлениях и температурах с удалением серы в виде сероводорода. Получение низкосернистого дизельного топлива зачастую связано с изменением параметров процесса (увеличением парциального давления водорода, повышением рабочих температур, объема реактора, применением дорогостоящих катализаторов). Это значительно повышает себестоимость низкосернистого топлива и снижает экономичность процесса гидрообессеривания для его применения на большинстве мини-НПЗ [1-8].

К одним из перспективных методов безводородной очистки моторных топлив можно отнести окислительную очистку дизельных фракций от сернистых соединений, которая имеет ряд преимуществ для мини-НПЗ. Кроме того, процесс окислительной очистки дизельных фракций представляет огромный интерес как способ доочистки моторных топлив после гидрообессеривания в стандартных условиях: давление водорода до 35-40 МПа и температура до 340°C [1-4, 7]. В качестве окислителей в процессе очистки рассматриваются пероксид водорода [5-8, 155], озон [7, 10-12] и кислород [13-15]. На данный момент в промышленности реализована технология Unipure ASR-2, разработанная компанией UniPure Corp (США), основанная на использовании пероксида водорода и обеспечивающая удаление серы из предварительно гидрообессериванного топлива с 500 до 5 ppm [1, 16-18]. Однако ее недостатками являются высокая стоимость окислителя, необходимость удаления воды из топлива и взрывоопасность процесса. Технология пероксидного окисления моторных топлив также требует дополнительных стадий экстракции или сорбции продуктов

окисления: сульфонов, сульфоксидов и воды, что приводит к увеличению затрат на получение низкосернистого топлива.

Преимуществами окислительной каталитической очистки топлива кислородом атмосферного воздуха являются мягкие условия процесса: атмосферное давление и недорогой окислитель [1-4]. Однако, данный метод недостаточно проработан для практического применения и требует решения многих задач, в первую очередь, связанных с поиском селективных катализаторов и оптимальных условий их эксплуатации, обеспечивающих селективное окисление сернистых соединений и высокий выход дизельной фракции с требуемыми характеристиками при умеренных температурах [3].

В связи с этим **целью** данной диссертационной работы является разработка катализаторов и исследование механизма реакции газофазной окислительной очистки дизельной фракции от сернистых соединений на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить научную **задачу**: разработка медь-цинк-алюмооксидных катализаторов и исследования реакции газофазной окислительной каталитической очистки дизельных фракций от сернистых соединений на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах с предварительной отработкой комплексного исследования на модельных смесях с тиофеном, дибензотиофеном (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофеном (ДМДБТ), растворенными в толуоле; установление особенностей превращения сернистых соединений и углеводородных компонентов топлива, а также выявление изменений свойств катализаторов в процессе окислительной каталитической очистки дизельной фракции.

Для решения научной задачи определены следующие **этапы** исследования:

1. Синтез медь-цинк-алюмооксидных (CuZnAlO) катализаторов с различным содержанием меди, модифицирование катализаторов катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и анионами  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_2^-$ ,  $WO_4^{2-}$  и  $MoO_4^{2-}$  и исследование их

активности в очистке от сернистых соединений, (тиофен, ДБТ и ДМДБТ) модельного углеводородного топлива и реальной дизельной фракции.

2. Исследование физико-химических и окислительно-восстановительных свойств CuZnAlO катализаторов комплексом методов для их оптимизации и, повышение активности и селективности в окислительной каталитической очистке.

3. Исследование состояния элементов активного компонента, состава серосодержащих отложений и природы продуктов уплотнения на поверхности отработанных катализаторов физико-химическими методами для оптимизации окислительной каталитической очистки.

4. Анализ состава модельных смесей и дизельной фракции до и после окислительной каталитической очистки

### **Научная новизна.**

1. Показана принципиальная возможность окислительной каталитической очистки модельного топлива (на основе толуола) и дизельной фракции от сернистых соединений: тиофена, ДБТ и ДМДБТ на CuZnAlO катализаторах - немодифицированном и модифицированном анионами  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Установлено повышение активности в окислительной каталитической очистке при увеличении концентрации меди в CuZnAlO катализаторе от 10 до 45 мас.% и модифицировании анионными добавками  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

2. Впервые показано влияние катионных ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и анионных ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_2^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) добавок на изменение активности и селективности CuZnAlO катализатора при окислительной каталитической очистке, достигающееся за счет изменения физико-химических и окислительно-восстановительных свойств CuZnAlO катализатора.

3. На примере тиофена, ДБТ и ДМДБТ, растворенных в толуоле, показана взаимосвязь структуры сернистых соединений и их реакционной

способности в окислительной каталитической очистке на CuZnAlO катализаторе, модифицированном анионами  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

4. С использованием современных физико-химических методов проведены исследования свойств CuZnAlO катализаторов и состава углеводородного топлива до и после окислительной каталитической очистки.

**Практическая значимость работы.** Впервые поставлены и выполнены исследования окислительной каталитической очистки дизельной фракции от сернистых соединений на CuZnAlO катализаторах. Эффективность извлечения серы из дизельной фракции составляет до 60%. Для достижения этого важного практического результата были проведены систематические исследования процесса окислительной каталитической очистки модельных смесей тиофена, ДБТ и ДМДБТ, растворенных в толуоле. Синтезированы катализаторы оптимального состава, с помощью физико-химических методов детально проанализированы изменения состояния элементов активного компонента, состава серосодержащих отложений и природы продуктов уплотнения на поверхности отработанных катализаторов с целью оптимизации условий окислительной каталитической очистки дизельных фракций. Полученные данные вошли в заявки на патенты и рекомендованы для масштабных пилотных исследований.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на 17 конференциях, включая конференцию молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» (Кемерово, 2013, 2014, 2015), всероссийскую научно-практическую конференцию, посвященную 75-летию заслуженного деятеля науки РФ, профессора А. В. Кравцова «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья» (Томск, 2013), всероссийский симпозиум с международным участием «Углехимия и экология Кузбасса» (Кемерово, 2013, 2014, 2015), всероссийскую научную



молодежную школу-конференцию «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2014. 2016), international scientific school-conference for young scientists “Catalysis: from science to industry” (Томск, 2014. 2016), 12<sup>th</sup> European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, (Казань, 2015), 4<sup>th</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial Level” (Казань, 2015), IX Международную конференцию «Химия нефти и газа» (Томск, 2015), II Научно-технологический симпозиум Нефтепереработка: Катализаторы и Гидропроцессы (Belgrade, 2016), IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Borekov (Novosibirsk, 2017).

Основные результаты работы изложены в 5 статьях (в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ), в 17 тезисах докладов, включая российские и международные конференции и в 1 заявке на международный патент.

#### **Список основных публикаций и патентов по теме диссертации:**

1. Яшник С.А. Окислительное десульфирование дизельных топлив: Влияние природы сероорганического соединения на изменение состава модифицированного катализатора Cu-Zn-Al / С.А. Яшник, **А.В. Сальников**, М.А. Керженцев, Л.М. Хицова, В.Ю. Малышева, Т.Н. Теряева, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ – 2014 – № 5 – С. 96-101.

2. Яшник С.А. Изучение Cu-Zn-Al-O-катализаторов окислительной десульфурзации дибензотиофена – типичного серосодержащего соединения дизельных фракций / С.А. Яшник, М.А. Керженцев, **А.В. Сальников**, З.Р. Исмагилов, А. Bourane, O.R. Koseoglu. // Кинетика и катализ. – 2015. – №4. – Т. 56. – С. 470-480.

3. Яшник С.А. Изучение влияния катионного и анионного модифицирования на активность CuZnAlO катализатора в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена в модельном дизельном

топливе / С.А. Яшник, **А.В. Сальников**, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, J. Yaming, O.R. Koseoglu. // Химия в интересах устойчивого развития. –2015. – Т. 23. – С. 459-467.

4. Ismagilov Z. R. New Gas-Phase Catalytic Oxidative Processes for Desulfurization of Diesel Fuel / Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, S.A. Yashnik, S.R. Khairulin, **A.V. Salnikov**, V.N. Parmon, A. Bourane, O.R. Koseoglu // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – V. 17. – P. 119-128.

5. Яшник С. А. Влияние природы сернистых соединений на их реакционную способность в процессе окислительного обессеривания углеводородных топлив кислородом на модифицированном CuZnAlO-катализаторе / С.А. Яшник, **А.В. Сальников**, М.А. Керженцев, А.А. Сараев, В.В. Каичев, Л.М. Хицова, З.Р. Исмагилов, J. Yaming, O. R. Koseoglu // Кинетика и катализ. – 2017. – №7. – Т. 58. – С. 62-77.

6. Patent application №2016/14/987141 US. Methods for gas phase oxidative desulphurization of hydrocarbons using CuZnAl catalysts promoted with group VIB metal oxides / O.R. Koseoglu, Y. Jin, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, **A.V. Salnikov**, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Общее число страниц диссертации составляет 150. Работа содержит 191 ссылку, 13 таблиц и 43 рисунка.

**Личный вклад автора.** Диссертант участвовал в формулировании и выполнении задач данной работы. Самостоятельно выполнил эксперименты по определению активности катализаторов, обработку и интерпретацию результатов экспериментов, а также результатов аналитических методов исследования характеристик катализаторов. Обсуждение результатов экспериментов, подготовка материалов для публикаций и тезисов

проводились совместно с научными руководителями и со специалистами по физико-химическим методам.

**Достоверность результатов** обеспечена использованием аттестованных методик исследования катализаторов современными физико-химическими методами анализа (РФА, ЭСДО, РФЭС, ПЭМ, СЭМ, ТПВ-Н<sub>2</sub>, CHNS, ДТА-ТГ-МС и т.д.), воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности, публикациями в рецензируемых журналах ВАК и докладами на конференциях.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Сернистые соединения, содержащиеся в углеводородном сырье

Нефть представляет собой многокомпонентную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, которую обычными методами перегонки не удается разделить на индивидуальные соединения. В условиях лабораторной или промышленной перегонки нефть разделяют при постоянно повышающейся температуре на отдельные нефтяные фракции (дистилляты), каждая из которых является менее сложной углеводородной смесью с определенными пределами начала кипения и конца кипения. Сущность первичной переработки нефти заключается в ее разделении на несколько фракций: легкую и тяжёлую бензиновые фракции, керосиновую фракцию, дизельную фракцию и остаток перегонки (мазут), путем перегонки в ректификационных колоннах при атмосферном давлении [1, 19].

При атмосферной перегонке нефти получают следующие фракции:

1. петролейная фракция с температурой кипения до 100°C;
2. бензиновая фракция с температурой кипения от 100 до 180°C ;
3. лигроиновая фракция — 140-180°C;
4. керосиновая фракция —140-220°C;
5. дизельная фракция —180-350°C (220-350°C).

Фракции, которые выкипают до 200°C, называют легкими, или бензиновыми. Фракции, выкипающие в интервале температур от 200 до 300°C получили название средних или керосиновых. Фракции нефти, выкипающие при температурах выше 300°C — тяжелые или масляные. Все фракции, выкипающие до 300°C, также называют светлыми.

Остаток, образовавшийся при первичной переработке нефти после отбора светлых фракций (дистиллятов) и выкипающий при температуре выше 350°C называется мазутом. Разгонка мазута и его более глубокая переработка

происходит уже под вакуумом, в результате чего в зависимости от технологии переработки получают следующие фракции:

- вакуумный газойль (вакуумный дистиллят), в интервале температур 350-500°C;

- вакуумный остаток (гудрон) — при температурах более 500°C .

Все фракции отличаются по углеводородному составу, имеют различный цвет, удельный вес и вязкость. Легкие фракции практически бесцветны. По мере утяжеления фракции ее цвет постепенно меняется до темно-коричневого и черного. Плотность и вязкость увеличиваются от легких фракций к тяжелым.

Качество получаемых нефтяных фракций чаще всего не соответствуют требованиям, предъявляемым к товарным нефтепродуктам, поэтому каждую из фракций вновь подвергают дальнейшей (вторичной) переработке, получая из нее продукты, которые уже соответствуют маркам промышленных топлив, масел и т.д.

Дизельная фракция, выкипающая в пределах 180-350°C, используется в качестве товарного топлива для быстроходных дизелей, а также как сырье для других процессов переработки нефтепродуктов. Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов (до 25 мас.%), количество нафтенов преобладают над парафиновыми углеводородами. Эти фракции преимущественно состоят из гомологов циклопентана и циклогексана, имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания. Дизельные фракции парафинистых нефтей содержат значительное количество алканов нормального строения, благодаря чему имеют сравнительно высокую температуру застывания (-10) — (-11)°C. Для того чтобы получить из таких фракций дизельное зимнее топливо с температурой застывания -45°C и дизельное арктическое топливо с температурой застывания -60°C, эти фракции подвергают депарафинизации с применением карбамида [19].

Одна из важнейших задач комплексной переработки нефти – выделение и квалифицированное использование ее гетероатомных компонентов. Сера является важнейшим из гетероэлементов, присутствующих в нефтях, концентрация ее изменяется от сотых долей до 6-8 мас.%, в редких случаях может достигать 9.6-14 мас.% [20]. Основная часть серы в нефти представлена в виде ее сераорганических соединений (меркаптанов (RSH)), сульфидов (RSR'), дисульфидов (RSSR'), циклических сульфидов ( $C_nH_{2n}S$ ). В незначительных количествах в нефтях присутствуют свободная сера и сероводород. Доля сернистых и высокосернистых нефтей России в общем балансе добычи составляет две трети. Например, в 1 млн.т западносургутской нефти содержится 14.1 тыс. т сульфидов, в том числе 13.8 тыс. т во фракциях, выкипающих при температуре от 200 до 400°C [19, 21]. Существующие промышленные методы переработки сернистых нефтей и их фракций в основном связаны с разрушением сераорганических соединений и удалением продуктов из топлив [20].

Групповой состав сернистых соединений в нефти также зависит от глубины залегания, возраста, исходного органического материала и многих других факторов. В зависимости от группового состава сернистых соединений, нефти можно условно разделить на три типа [19]:

1. Меркаптановые, в которых меркаптаны присутствуют в доминирующем или соизмеримом с сульфидами и тиофенами количестве. В этих нефтях возможно присутствие также сероводорода, дисульфидов и элементной серы.

2. Сульфидные, в которых доминируют сульфиды, тиофены присутствуют в соизмеримом с сульфидами или меньшем количестве, а меркаптанов - не более 5 мас.%.

3. Тиофеновые, в которых преимущественно содержатся тиофены, сульфидов не более 10 мас.%, остальные сернистые соединения отсутствуют.

Содержание сероводорода в нефтях непостоянно и зависит от условий отбора, хранения и транспортирования. В природе наиболее распространены

сульфидные нефти. Каждый из этих типов нефтей характеризуется не только различием в групповом углеводородном составе, но термостабильностью сернистых соединений [19, 22]. При переработке нефти в результате воздействия температурных, каталитических и других факторов сернистые соединения деструктивно изменяются, поэтому обычно в продуктах переработки нефти групповой состав сернистых соединений отличается от группового состава сернистых соединений в природной нефти. Это необходимо учитывать при рассмотрении группового состава сернистых соединений получаемых дистиллятов и остаточных продуктов переработки нефти [19].

Для меркаптановых нефтей содержание сернистых соединений в легких дистиллятах может быть выше, чем в тяжелых, и определять в основном термостабильностью сернистые соединения. Групповой состав прямогонных, особенно легких, дистиллятов значительно отличается в нефтях различного типа. С увеличением температуры кипения дистиллятов это различие становится меньше. Элементная сера, сероводород, меркаптаны, дисульфиды, которые наиболее сильно ухудшают эксплуатационные свойства нефтепродуктов, концентрируются обычно в легких фракциях нефти [1, 19].

В дизельных фракциях также обнаружены разнообразные органические серо-, кислород- и азотсодержащие соединения: спирты и кетоны парафинового и нафтенового рядов, алкилфенолы, пиридины, хинолины и, возможно, другие азотсодержащие гетероциклические соединения. Одним из основных показателей для получения высококачественного дизельного топлива в настоящее время является содержание в нем остаточной серы. Сернистые соединения в дизельной фракции преимущественно представлены сульфидами, гомологами и бензологами тиофена, а также меркаптанами и дисульфидами [1, 19].

Предельное содержание сернистых соединений в дизельном топливе во многих развитых странах было сокращено от 0.2-0.5 вес.% (1980 г.) до 15

ppm в США (2006 г.) и до 10 ppm в Европейских странах (2010 г.). В настоящее время для Российской Федерации содержание серы лимитировано 50 ppm (ЕВРО-4), однако, его допустимое содержание в производстве будет снижаться до Европейского стандарта ЕВРО-5 (до 10 ppm) [1-3].

В настоящее время, развитие аналитического оборудования, такого как газовая хроматография высокого разрешения с селективным детектором на сернистые соединения: например, детектор хемилюминесценции серы (ДХС), пламенно-фотометрический детектор (ПФД), атомно-эмиссионный детектор (АЭД), и т. д., позволяют детально изучать состав сераорганических соединений дизельных фракций [1, 23-26]. На рисунке 1.1 показаны различные типы сернистых соединений, присутствующих в типичной прямогонной дизельной фракции легкого газойля, регистрируемые газовой хроматографией с детектором хемилюминесценции серы [1, 26].

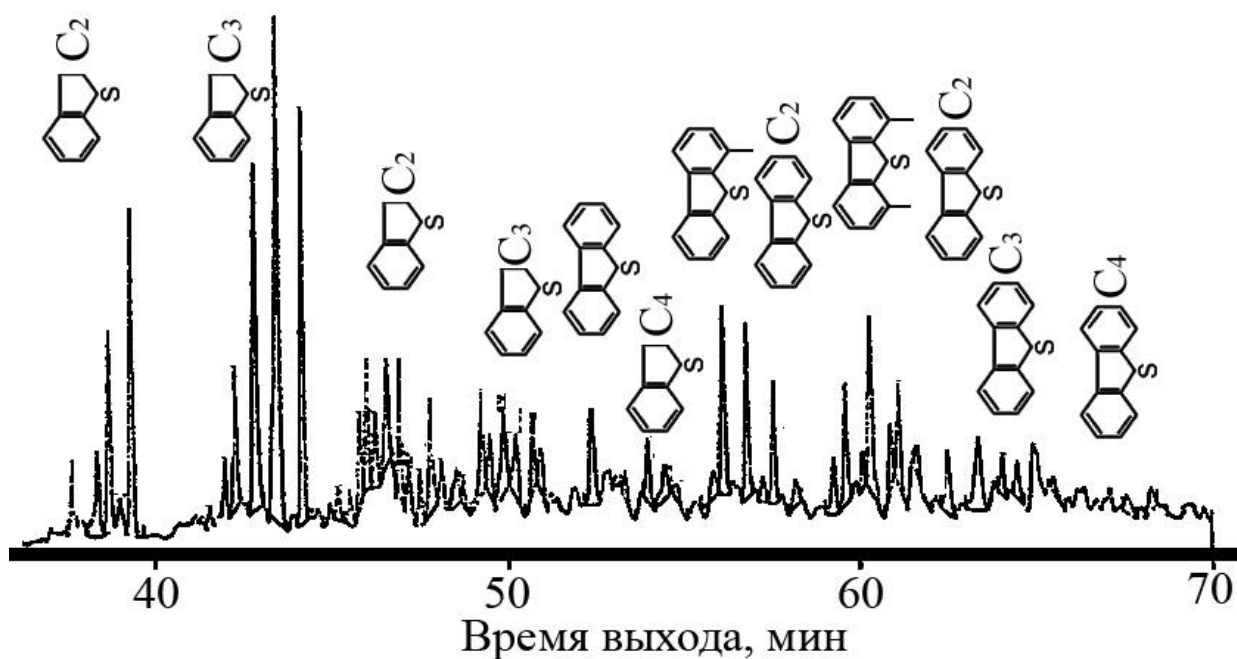


Рисунок 1.1 – Типичная хроматограмма прямогонной дизельной фракции легкого газойля, полученная методом газовой хроматографии с детектором хемилюминесценции серы. [1, 26]



Результаты хроматографического анализа указывают на то, что в состав дизельной фракции входит большое число индивидуальных сернистых соединений, которые могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся бензотиофены с алкильными заместителями, содержащими 1-7 атомов углерода, и второй класс включает дибензотиофены с алкильными заместителями, содержащими 1-5 атомов углерода [1, 26].

## **1.2 Способы очистки дизельной фракции от сернистых соединений**

### *1.2.1 Процесс гидрообессеривания дизельной фракции*

Одним из основных и эффективных способов очистки дизельных фракций от сернистых соединений, применяемым в промышленности, является процесс гидрообессеривания углеводородного топлива с участием нанесенных сульфидных  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  катализаторов. Химизм процесса заключается в удалении серы из сернистого соединения в виде сероводорода [1-3, 27-30].

Анализ работ по гидрообессериванию дизельных фракций указывает, что данный процесс эффективен для удаления тиолов, сульфидов, дисульфидов, тиофена и их алкилзамещенных производных, обеспечивая удаление серы до уровня 350 ppm при достаточно мягких условиях процесса – давлении водорода 25-35 атм, температуре 320-340 °С и соотношении водород/сырье 200 - 400 [1, 2, 27-30]. Для получения топлив с содержанием серы на уровне 50 (ЕВРО-4) и 10 (ЕВРО-5) ppm требуется удаление наиболее устойчивых сернистых соединений, таких как бензотиофен, дибензотиофен и их алкилзамещенных производных, с температурами кипения выше 340°С. Зачастую, для достижения глубокого гидрообессеривания дизельных фракций требуются ужесточение условий процесса (высокая температура, высокое давление, большое потребление водорода и т.д.) [1, 2, 27-30].

На рисунке 1.2 проиллюстрирована реакционная способность сернистых соединений в процессе гидрообессеривания в зависимости от их строения [1-2, 30]. Показано, что реакционная способность отдельных групп сернистых соединений в процессе гидрообессеривания уменьшается в следующей последовательности [1, 2, 30, 31]:

меркаптаны > дисульфиды > сульфиды  $\approx$  тиофаны > тиофены >  
бензотиофены > дибензотиофены.

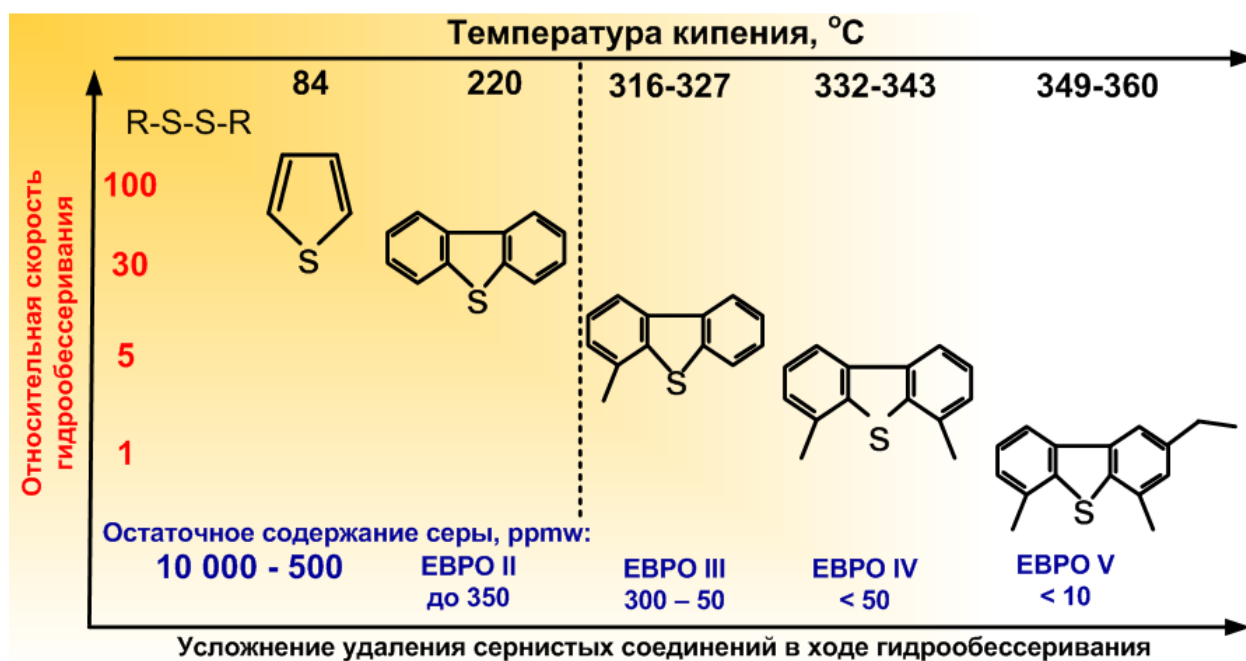


Рисунок 1.2 – Реакционная способность различных сернистых соединений в процессе гидрообессеривания в зависимости от размера сернистого соединения и локализации алкильных заместителей

Таким образом, среди многочисленных реакций, протекающих при гидрообессеривании, самыми медленными являются реакции гидрогенолиза ДБТ и его производных. Кроме того, число и положение заместителей в структуре присутствующего сернистого соединения оказывают сильное влияние на их реакционную способность к гидрообессериванию. В работах [4, 30-32] показано, что наличие метильного заместителя в ДБТ приводит к снижению степени гидрирования на 30%, а при введении двух метильных

заместителей степень превращения снижается на 80%. Более подробно связь строения сернистых соединений с их реакционной способностью обсуждается в работе [31].

Для гидрообессеривания ДБТ и его алкилзамещенных производных предложено два маршрута [30, 32-33]: (1) прямого гидрогенолиза связи C-S, сопровождающегося образованием бифенила и его производных; (2) первичной стадией является гидрирование одного из ароматических колец дибензотиофена, а затем происходит гидрогенолиз связи C-S с образованием циклогексилбензола. Гидрогенолиз ДБТ и его алкилзамещенных производных протекает медленно. На рисунках 1.3 и 1.4 представлены основные соединения, которые могут образоваться при гидрообессеривании ДБТ и ДМДБТ по маршрутам прямого гидрогенолиза и через предварительное гидрирование. Принципиальным отличием является то, что гидрирование одного из ароматических колец ДМДБТ с последующим гидрогенолизом связи C-S-C и образованием 3,3'-диметилбициклогексила (3,3'-ДМБЦГ) протекает со скоростью в несколько раз выше, чем гидрогенолиз связей C-S-C, сопровождающийся образованием 3,3'-диметилбифенила (3,3'-ДМБФ). В работах [1, 2, 30-34] это объясняется стерическими затруднениями, вызванными расположением метильных заместителей, которые препятствуют  $\sigma$ -адсорбции атома серы на активном центре. Таким образом, реакционная способность ДМДБТ приблизительно в десять раз ниже, чем ДБТ [1, 30, 35-36] в процессе гидрообессеривания (рисунок 1.2).

Анализ литературных данных [36-39] показал, что удаленное положение метильных групп в структуре сернистого соединения от атома серы повышает реакционную способность, что может обуславливаться индуктивным эффектом. Если заместители находятся в непосредственной близости к атому серы, то реакционная способность такого производного уменьшается вследствие стерических эффектов.

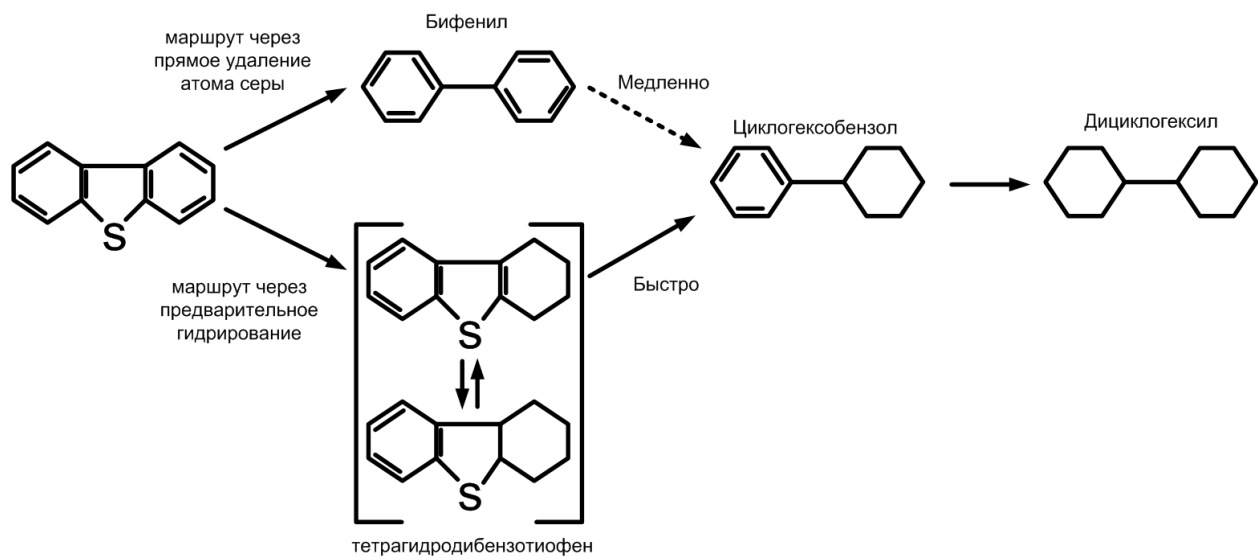


Рисунок 1.3 – Реакции гидрообессеривания ДБТ [30, 36]

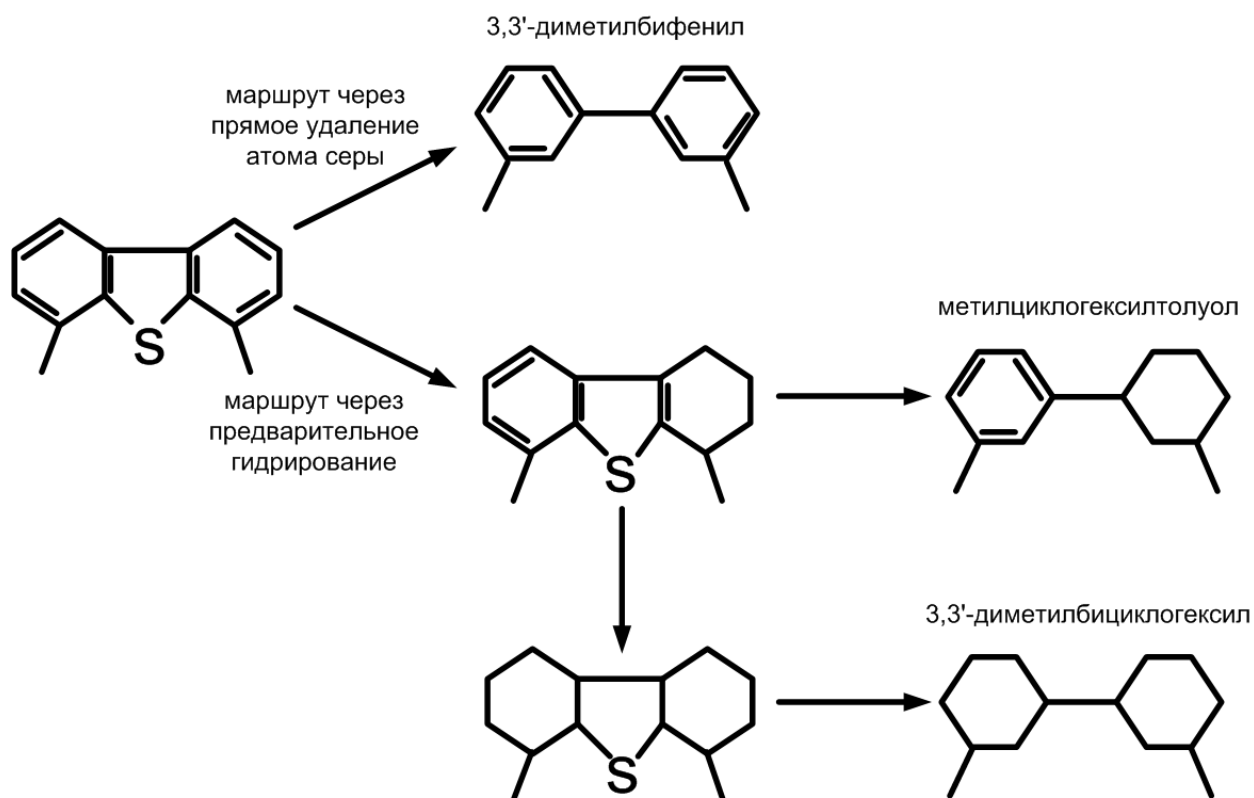


Рисунок 1.4 – Реакции гидрообессеривания ДМДБТ [30]

Таким образом, в процессе гидроочистки дизельной фракции для получения низкосернистого топлива (менее 350 ppm) необходимо удаление ДБТ и его алкилзамещенных производных. Это можно обеспечить за счет

изменения технологических параметров (повышение температуры, давления, кратности циркуляции водородсодержащего газа, содержания водорода в циркулирующем водородсодержащем газе и снижением объемной скорости подачи сырья), а также разработку и внедрение новых более активных катализаторов. Однако, для большинства НПЗ, в особенности для мини-НПЗ, данные изменения в технологическом процессе весьма проблематичны. Поэтому современным научным сообществом интенсивно исследуются альтернативные процессы сероочистки дизельных фракций, такие как: адсорбционная очистка, экстракционная очистка, биообессеривание и окислительная очистка. В указанных способах для удаления сернистых соединений чаще всего не используется водород. Данные процессы могут быть перспективны для очистки от сернистых соединений на НПЗ, в особенности для удаления ДБТ и его алкилзамещенных производных, которые трудно удаляются с помощью гидрообессеривания. Рассматриваемые в литературе альтернативные методы могут быть использованы как в сочетании, так и взамен процесса гидрообессеривания.

### *1.2.2 Адсорбционная очистки дизельной фракции от сернистых соединений*

Адсорбционная очистки дизельных фракций основана на способности твердых сорбентов селективно сорбировать на своей поверхности сернистые соединения углеводородных фракций, очищенная таким образом углеводородная часть отправляется далее в технологический процесс или используется непосредственно как готовый продукт. Дезактивированный сорбент регенерируют и используют повторно [1-4, 42].

К основным преимуществам данного процесса в сравнении с гидрообессериванием для производства низкосернистых бензинов и дизельных топлив можно отнести умеренные температуры, низкое давление, отсутствует потребление водорода. Недостатком метода является

необходимость дополнительной стадии регенерации применяемых сорбентов, сопровождающаяся образованием сероводорода, элементарной серы и/или диоксида серы в газовую фазу.

В зависимости от процесса адсорбции данный метод разделяется на два типа: физическая и реакционная (химическая) адсорбция. Первым способом извлечение сернистых соединений на твердых сорбентах происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия без превращения соединений серы. Реакционная адсорбция основана на химическом превращении сернистых соединений на поверхности сорбентов [1, 2, 65].

В научной литературе степень извлечения сернистых соединений из углеводородных потоков адсорбционным методом варьируется от 50 до 99% [42]. Эффективность чаще всего может ограничиваться за счет выбора адсорбента, его сорбционной емкостью, адсорбционной силой, количеством активных центров, селективностью и устойчивостью к сернистым, азотсодержащим и углеводородным соединениям. Также необходимо учитывать способность регенерации сорбента.

В качестве твердых адсорбентов в литературе чаще всего рассматриваются активированные угли (АУ) [43-47], цеолиты [47-51], переходные металлы или их оксиды [52, 53], а также металлоорганические решетки [54-58]. В ряде работ отмечается, что адсорбционный метод имеет перспективы использования как предворительная очистка или доочистка в сочетании со стандартным процессом гидрообессеривания дизельных фракций [1, 2].

В работе [1, 47] было показано, что АУ обладает наибольшей сорбционной емкостью в сравнении с рассматриваемыми ими цеолитами 5А и 13Х, однако, максимальное удаление сернистых соединений из нефти (при 550 ppm серы в исходной смеси) наблюдалось для цеолита 13Х при комнатной температуре. Автор предполагает, что данные адсорбенты могут быть перспективны в качестве двухступенчатой очистки, при которой первоначально происходит сорбция на АУ с последующей доочисткой на

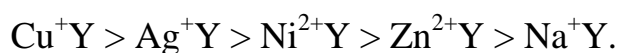
цеолите 13X. Однако, в работах не рассматривается способ регенерации выбранных адсорбентов. В работе [43] исследовали улучшение адсорбционных свойств АУ в удалении сернистых соединений за счет окислительного модифицирования сорбентов азотной кислотой и кислородом. Авторы показывают, что окисление АУ с помощью  $\text{HNO}_3$  приводит к увеличению активности за счет образования кислород-содержащих функциональных групп на поверхности сорбента, в то время как окисление кислородом дает отрицательный эффект в очистке от сернистых соединений. Адсорбция на АУ модифицированных азотной кислотой возрастала в следующем порядке [43]:



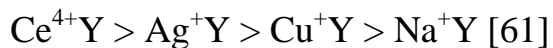
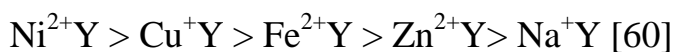
Однако, авторы указывают, что фактор селективной адсорбции уменьшается с увеличением адсорбционной поверхности после окислительного модифицирования АУ, и для увеличения общей адсорбции без потери адсорбционной селективности необходима разработка новых углерод-основных адсорбентов [43].

В работах [47-59] было рассмотрено большое число адсорбентов, таких как ионно-обменные цеолиты, нанесенные металлы и оксиды металлов, АУ для очистки бензиновой, дизельных и реактивных фракций от сернистых соединений при атмосферных условиях.

Цеолиты, особенно Y-цеолиты, привлекают огромное внимание для адсорбционной очистки за счет их большой площади поверхности, полярности к сернистым соединениям, поверхностной кислотности и основности, что гарантирует высокую селективность адсорбции. В работах [50, 51] авторами были исследованы различные ионно-обменные Y-цеолиты (содержащие  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ ) для извлечения сернистых соединений из различных топлив (дизельных, бензиновых и ракетных топлив). Авторы определили, что адсорбционные свойства цеолитов уменьшаются в следующей последовательности:



В работах других авторов было показано, что сорбция сернистых соединений на Y-цеолитах, модифицированных катионами металлов, из углеводородного топлива изменяется в рядах:



Сравнительный анализ представленных результатов показывает, что эффективность адсорбции сернистых соединений зависит не только от химического состава адсорбента, но и от процесса сорбции сернистых соединений [59].

В работе [59] авторами предлагается процесс селективной адсорбции для удаления органических соединений серы (selective adsorption for removing sulfur – SARS). В качестве главных преимуществ авторы указывают, что очистка происходит при атмосферных условиях и без использования водорода. Разработчики указывают на вопросы, которые необходимо решить для дальнейшего развития, такие как: ограничение сорбционной емкости, регенерация адсорбентов, определение эффекта структуры материала и его дефектов для улучшения адсорбционных свойств. В настоящее время, исследования процессов по механизму процесса SARS ориентированы на конкретные типы сорбентов и не имеют универсальной теории [1, 59, 65].

Промышленное применение адсорбционной очистки представлено технологией S-Zorb компании ConocoPhillips. Технология ориентирована на удаление сернистых соединений из углеводородного топлива в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора и обеспечивает получение топлив с высоким октановым числом и низким содержанием ароматических углеводородов [1, 2, 63, 65].

Процесс S-Zorb проводят при температуре 340-420°C в присутствии водорода (давление 2-20 атм.). При указанных условиях из топлива удаляется преимущественно тиофен, находящийся в газообразном состоянии. Сернистые соединения адсорбируются на поверхности катализатора за счет



ослабления их атомных связей. Каталитическая реакция происходит между сырым углеводородным топливом в колонне в нижней части и сорбентом в верхней части. В верхней части сернистые соединения адсорбируются, а углеводородное топливо возвращается обратно в технологический процесс. Далее адсорбированные соединения серы окисляются кислородом воздуха, и удаляется из системы в виде  $\text{SO}_2$  с поверхности сорбента, после чего сорбент восстанавливается азотом и водородом и направляется обратно в реактор. Скорость регенерации сорбента и адсорбция процесса тщательно контролируется для обеспечения необходимой конверсии сернистых соединений из углеводородов. В процессе S-Zorb не происходит образование  $\text{H}_2\text{S}$ , что препятствует рекомбинации сероводорода и олефинов в меркаптаны, приводящей к увеличению содержания серы в топливе. С помощью процесса S-Zorb достигается >99% выход очищенного топлива, однако промышленное применение может быть не перспективно в связи с высокой энергоемкостью процесса [1, 63, 65].

Среди изученных сорбентов, лучшими характеристиками обладала система на основе Ni-ZnO, состав которой был запатентован компанией Phillips Petroleum Company (сейчас Conoco-Phillips). Химизм процесса реакционной адсорбции сернистых соединений на сорбенте Ni-ZnO, лежащий в основе технологии Z-Sorb, рассмотрен в работе [42] и представлен на рисунке 1.5. Никель реагирует с S-содержащим соединением с образованием NiS. В водородной атмосфере сульфид-ион взаимодействует с ZnO, превращая его в ZnS [64, 65]. При этом, поверхностный сульфид никеля превращается в Ni, и может адсорбировать другие сернистые соединения. После полного превращения ZnO в ZnS, сорбенту требуется регенерация.

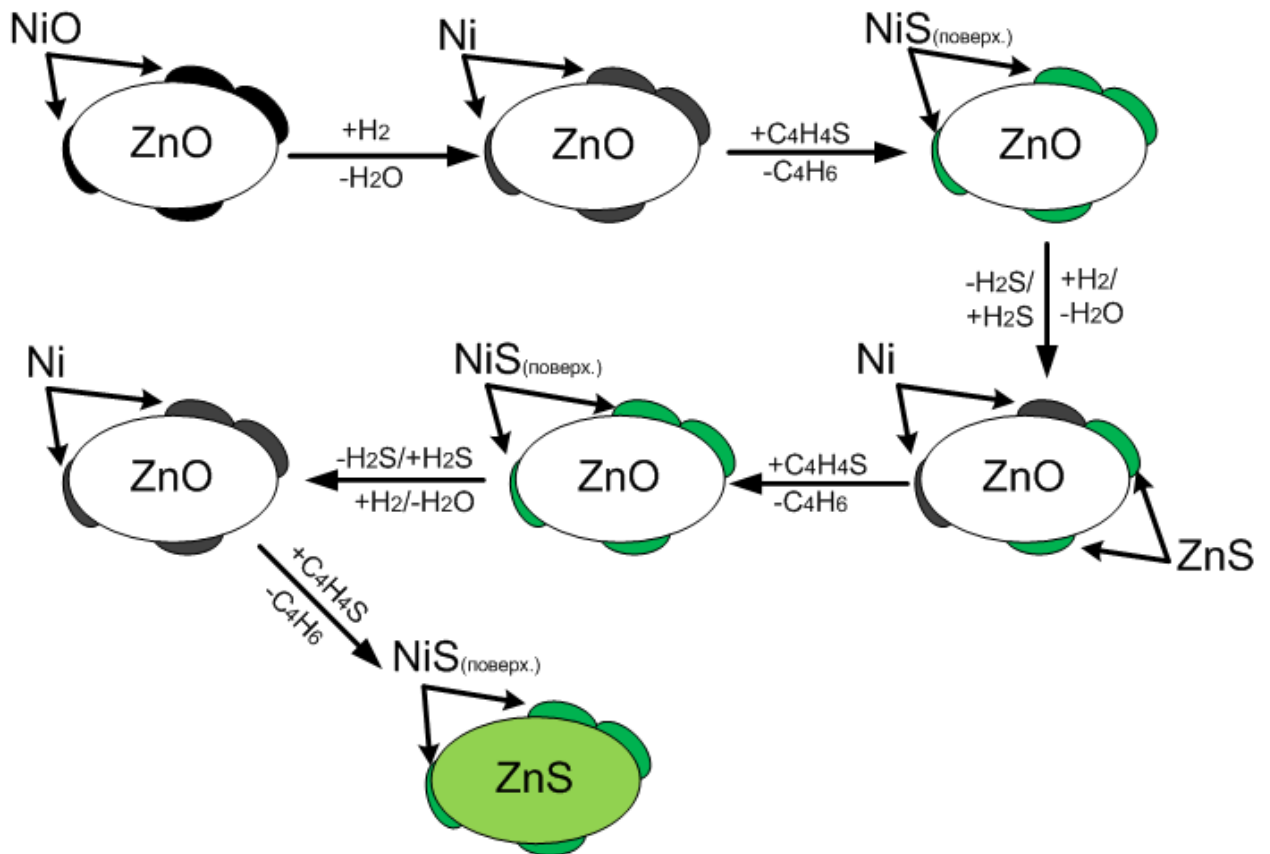


Рисунок 1.5 – Механизм реакционной адсорбции сернистых соединений из углеводородных фракций [42]

Процесс TReND (Transport Reactor Naphtha Desulfurization) предложенный Research Triangle Institute схож с процессом S-Zorb. Однако, в качестве сорбентов они используют оксиды железа или меди, нанесенные на  $Al_2O_3$ -ZnO [65]. Процесс очистки от меркаптанов и бензотиофенов осуществляется при высоких температурах ( $>400^\circ C$ ) как с использованием водорода, так и без него. Рассматриваемый процесс TReND осуществляется в ректоре с псевдооживленным слоем катализатора с меньшим размером и более эффективным тепло- и массообменном, чем в процессе S-Zorb. Однако используемые адсорбенты характеризуются низкой прочностью к истиранию при высоких температурах, что сдерживает промышленное внедрение данной технологии.

Процесс IRVAD разработанный компаниями Black and Veatch Pritchard Inc. и Alcoa Industrial Chemicals [65] для низкосернистых нефтей по своему

принципу также похож на S-Zorb, но осуществляется при низких температурах (240°C) и давлении водорода с использованием сорбентов на основе оксида алюминия.

Как отмечалось выше, эффективность адсорбционной очистки дизельных фракций от сернистых соединений чаще всего ограничивается выбором адсорбента с необходимыми и оптимальными свойствами. Кроме того, необходим контроль сорбента для своевременной его регенерации и поддержания необходимой степени очистки углеводородных потоков.

### 1.2.3 Экстракционные методы очистки дизельной фракции от сернистых соединений

Метод экстракционной очистки дизельных фракций от сернистых соединений основан на их высокой растворимости в полярных растворителях в сравнении с растворимостью углеводородной части топлива. Типичный процесс экстракционной очистки от сернистых соединений представлен на Рисунке 1.6.

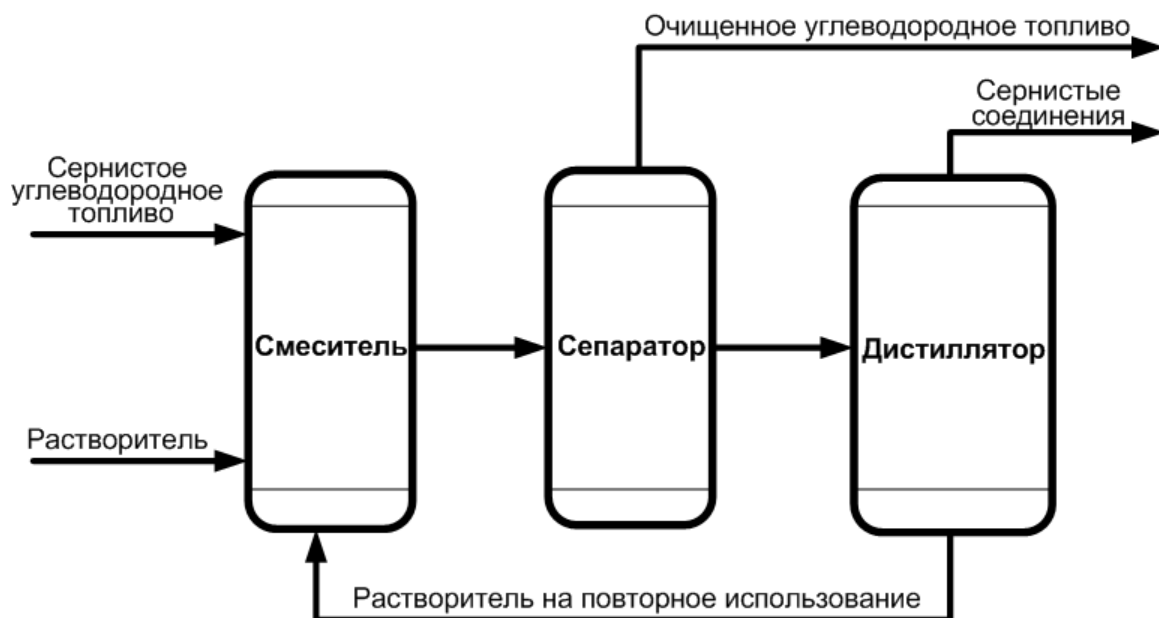


Рисунок 1.6 – Типичная схема процесса экстракционной очистки топлива от сернистых соединений [1]

Первоначально топливо подается в резервуар с растворителем, в котором сернистые соединения экстрагируются из углеводородной части. После чего в сепараторе происходит разделение углеводородной части от растворителя с соединениями серы. Углеводородную фракцию направляют на дальнейшую очистку или используют как целевой продукт. Растворитель дистилляцией очищают от сернистых соединений и направляют на повторное использование. Сернистые соединения отправляют в сливные стоки [1-4, 65].

Достоинствами метода являются низкие температуры очистки, атмосферное давление, в технологической схеме отсутствует водород, экстракция не затрагивает углеводородную часть топлива. Однако, применение данного метода приводит к введению дополнительных единиц оборудования для последующих стадий очистки (таких как, сепаратор и дистиллятор) с антикоррозионными характеристиками. Также необходимо учитывать скорость разделения экстракта и сернистых соединений.

Высокая эффективность и техническая перспективность может быть достигнута при высокой селективности растворителя к сернистым соединениям, низкой стоимостью растворителя и его доступностью.

В литературе приводится огромное число растворителей с различной природой, среди которых выделяют серную кислоту, алкиламины, щелочные растворы сульфоталлоцианина кобальта, ацетон, этанол, полиэтиленгликоль и азотсодержащие (например, амины и пирролидины) или серосодержащие (например, диметилсульфоксиды или сульфоланы) растворители.

Экстракционный метод позволяет удалять соединения серы из дизельных фракций в диапазоне от 50 до 90 % и чаще всего степень очистки зависит от количества циклов экстракции [42]. Кислотная и щелочная экстракция чаще всего используется для извлечения сероводорода и меркаптанов, уступая по селективности и производительности другим растворителям. Кроме того, применяемая серная кислота обладает высокой коррозионной активностью. В отличие от сернокислотной и щелочной очистки, многие органические растворители проявляют большую

селективность к сернистым соединениям, таким как: тиофены и его бензопроизводные, нежели к меркаптанам. Это может объясняться способностью ароматических соединений, в отличие от алканов и циклоалканов, к специфическому взаимодействию с полярными растворителями.

В работе [66] показана возможность извлечения сернистых и углеводородных соединений с помощью диметилформамида, ацетонитрила и тетраметилсульфона в качестве растворителей при стандартных условиях. В работах Топаловой [67] изучалась двух-стадийная очистка углеводородного топлива от сернистых соединений экстракцией диметилформамидом как растворителем. Результаты показали снижение содержания серы с 2.0 мас.% до 0.33 мас.%. В работе [67] указывается, что экстракция зачастую занимает большое количество времени, а получение углеводородного топлива с низким содержанием серы данными растворителями чаще всего не достигается. В некоторых работах в процессе экстракции наблюдалась конверсия углеводородной части топлива приводящая к потере целевого продукта. Авторы предполагают, что разработка и модифицирование новых растворителей может исключить данные недостатки.

В последнее время в научной литературе рассматривается экстракционная очистка ионными жидкостями (ИЖ). Ионные жидкости это класс немалекулярных ионных растворителей на основе расплавов солей с температурой плавления ниже 100°C. Процесс заключается в извлечении сернистых соединений в присутствии смеси органических ионов в ИЖ и мягких основных растворителей комбинирование которых возможно в различных соотношениях [68].

Ионные жидкости для экстракционной очистки представляют собой соли, содержащие имидазол, пиридин, хинолин и амин в качестве катионов и алкилсульфаты, алкилфосфаты и галогенсодержащие анионы. Впервые ИЖ были использованы для экстракционной очистки от ДБТ [67]. Экстракция

ионными жидкостями основана на химическом взаимодействии сернистых соединений с Льюисовскими (смесь 1-н-бутил-3-метилимидазолиум [BMIM] хлорид и 1-этил-3-метилимидазолиум [EMIM] хлорид с  $AlCl_3$ ) и Бренстедовскими (соли триалкиламмоний метансульфонат) кислотными центрами. Предполагается, что льюисовские кислотные центры усиливают экстракционные свойства ИЖ за счет формирования комплексов сернистых соединений с ИЖ. Однако, наличие различных сернистых, азот- и кислородсодержащих соединений в углеводородных фракциях усложняет экстракцию ИЖ [67].

Имидазолосновные ИЖ, такие как: [BMIM][PF<sub>6</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>], [BMIM][MeSO<sub>4</sub>], [BMIM][AlCl<sub>4</sub>] и [BMIM][OсSO<sub>4</sub>], показали высокую селективность в экстракции сернистых соединений, в особенности ДБТ и его метилпроизводных. Некоторые хлорсодержащие ИЖ, такие как [BMIM][AlCl<sub>4</sub>], также проявили хорошую селективность в удалении сернистых соединений, однако они обладают особой чувствительностью к следовым количествам воздуха и влаги в среде и могут привести к полимеризации алкенов в топливе [69, 70]. В работе [71] была исследована очистка дизельной фракции от сернистых соединений в присутствии 3-метилпиридин основных ИЖ при комнатной температуре. Результаты указали на то, что экстракция сернистых соединений с помощью ИЖ зависит от химического состава (размера) катиона и изменяется в следующем порядке:

1-октил-3-метилпиридин тетрафлуороборат [C<sub>8</sub><sup>3</sup>MPy][BF<sub>4</sub>] >

1-гексил-3-метилпиридин тетрафлуороборат ([C<sub>6</sub><sup>3</sup>MPy][BF<sub>4</sub>] >

1-бутил-3-метилпиридин тетрафлуороборат ([C<sub>4</sub><sup>3</sup>MPy][BF<sub>4</sub>]),

а селективность удаления сернистого соединения зависит от их структуры и уменьшается в ряду:

ДБТ > БТ > тиофен > ДМДБТ.

Размер аниона, входящего в состав ИЖ, также имеет огромную роль для экстракции ДБТ. Как правило, анион большого размера обладает

большой экстракционной способностью к производным ДБТ [68]. Так, в работе [72] сообщается, что ионы имидазола с большими алкильными группами лучше экстрагируют ДБТ. Однако, авторы обнаружили, что последующее увеличение размера алкильной группы может приводить к снижению селективности в сернистой очистке, а [BMIM][OсSO<sub>4</sub>] показывает высокую селективность как к производным ДБТ, так и к циклоалканам и ароматическим углеводородам.

Таким образом, ИЖ способны извлекать ДБТ и его производные при мягких условиях экстракции. Однако, после экстракции сернистых соединений требуется регенерация ИЖ. ИЖ могут быть регенерированы различными способами, однако зачастую этот процесс технологически сложен [72] и может приводить к потерям ИЖ. Кроме того, при экстракции сернистых соединений из дизельных фракций может наблюдаться понижение цетанового числа вследствие насыщения олефинов [72].

Общим недостатком всех экстракционных процессов является высокий расход реагента, что в свою очередь не предполагает компактности промышленных установок. Стоит отметить, что процесс экстракции сернистых соединений из дизельной фракции может быть перспективен только как доочистка, самостоятельного применения для получения низкосернистых топлив он не имеет.

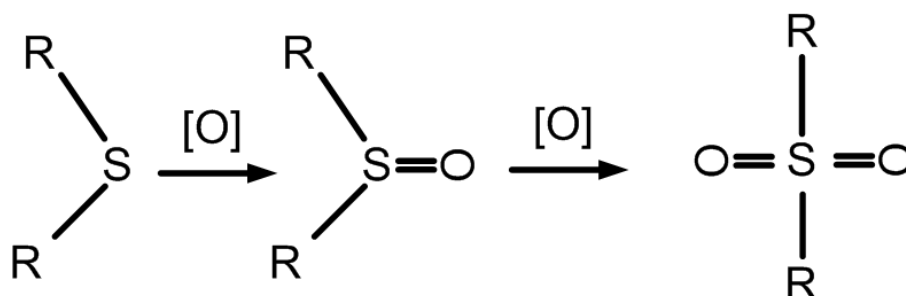
#### *1.2.4 Окислительная очистка дизельной фракции от сернистых соединений*

В последние годы особую значимость приобрел процесс окислительной очистки углеводородных топлив от сернистых соединений. Принцип окислительной очистки основан на окислении сернистых соединений различными окислителями, приводящим к образованию соответствующих сульфонов или сульфоксидов или SO<sub>2</sub>. Селективно процесс протекает в присутствии различных катализаторов. В случае окисления сернистых

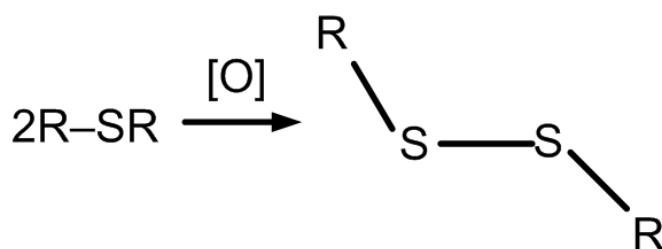
соединений до сульфонов и сульфоксидов, далее требуется удаление образовавшихся соединений экстракцией, адсорбцией или другими методами [1-7, 10].

Согласно литературным данным с наибольшей скоростью окисляются сульфиды, превращаясь в смесь сульфоксидов и сульфонов (рисунок 1.7). С несколько меньшей скоростью окисляются меркаптаны до дисульфидов и полициклические тиофены – до сульфонов. Более глубокое окисление может привести к образованию водорастворимых продуктов – алкансульфоновых кислот и, наконец, серной кислоты [19, 27].

### 1) Окисление сульфидов до сульфоксидов и сульфонов



### 2) Окисление меркаптанов до дисульфидов



### 3) Окисление дибензотиофена до сульфоксида и сульфона

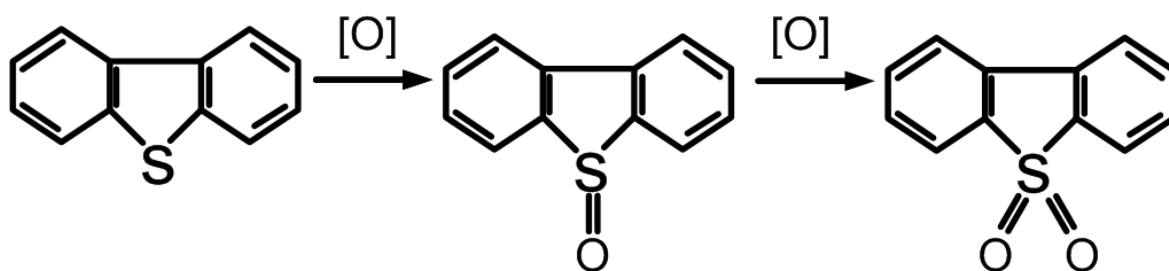


Рисунок 1.7 – Окислительное превращение сернистых соединений углеводородного сырья



Окислительная очистка имеет ряд преимуществ в сравнении с гидрообессериванием: термостабильные соединения серы, такие как ДБТ и его метилпроизводные значительно легче окисляются до соответствующих сульфонов и/или сульфоксидов при низких температурах и атмосферном давлении без использования водорода [1-7].

Сульфоксиды и сульфоны обладают двумя свойствами, которые отличают их от исходных сернистых соединений и облегчают дальнейшую очистку углеводородного топлива. Во-первых, они полярны, что увеличивает селективность экстракции полярными растворителями, однако это не снижает затраты на регенерацию растворителя и его потери. Во-вторых, C-S связь становится менее прочной при окислении атома серы, поэтому ее легче разорвать при воздействии повышенной температуры [4].

В зависимости от окислителя очистка может проходить в жидкой или парогазовой фазе. В качестве окислителей в литературе широко исследуются: пероксид водорода или алкильные пероксиды [6-10, 73-77], озон [9-11] и кислород воздуха [13-15] в сочетании с различными гомогенными [6-11, 73, 74] или гетерогенными [13-15, 75-77] катализаторами.

В литературе подробно рассмотрен способ очистки пероксидом водорода в присутствии гомогенных катализаторов, таких как органические кислоты, полиоксометаллические кислоты и их соли, а также окисление сернистых соединений в присутствии гетерогенных катализаторов в виде металлов и оксидов металлов нанесённых на различные носители.

В качестве гомогенных катализаторов при окислении пероксида водорода изучаются карбоновые кислоты, например, муравьиная кислота [77-87] и уксусная кислота [83, 88-94] и предполагается, что они будут перспективны для быстрого окисления сернистых соединений в мягких условиях [95]. В большинстве работ было показано, что структура сернистых соединений сильно влияет на реакционную способность в окислении в присутствии пероксида водорода и муравьиной кислотой. В работе [96]

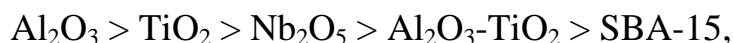
показано, что удаление сернистых соединений в присутствии пероксида водорода и муравьиной кислотой возрастает в следующем ряду:



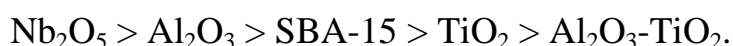
Так, в работе [81] изучалось окисление ДБТ смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты с последующей адсорбцией на активированном угле. Результаты показали, что данные методы очистки являются эффективными для удаления сернистых соединений, как из модельных, так и из реальных моторных топлив, однако разделение гомогенных катализаторов и продуктов окисления технологически трудоемко, кроме того в процессе очистки могут образовываться кислотные стоки, в результате чего применение на практике данного метода проблематично.

Исследование металлов и оксидов металлов как гетерогенных катализаторов окислительной сероочистки в жидкой фазе представлено во многих работах [69-112]. Чаще всего в литературе рассматриваются металлы V и VI групп (ванадий, молибден, вольфрам, хром), нанесенные на оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) [96-97], а также на АУ [98]. Исследования влияния окислительной очистки от сернистых соединений с участием ванадий оксидных катализаторов нанесённых на оксид алюминия, оксид титана, оксид ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) и мезопористые молекулярные сита (SBA-15) были представлены в работах [99-101]. Катализаторы были синтезированы различными методами, такими как: термическое разложение (TS), введение во влажную массу (IWI) и/или золь-гель методом (SG). Модельное углеводородное топливо, исследуемое в данных работах, представляло смесь различных сернистых соединений, таких как: БТ, ДБТ, 4-МДБТ и ДМДБТ, растворенных в гексадекане. В рассматриваемых работах сделано предположение, что льюисовские кислотные центры могут влиять на активность в окислительной очистке. Реальная дизельная фракция содержала 350 ppm серы, а также

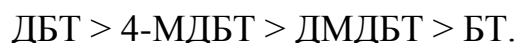
дополнительно добавленные соединения производных ДБТ (до 800 или 1005 ppm серы). При использовании  $\text{H}_2\text{O}_2$  в сочетании с катализатором  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  в течение 30 мин достигалась эффективность окислительной очистки от сернистых соединений на уровне 99%. Выход сульфонов из ДБТ уменьшался в зависимости от природы носителя в следующем ряду:



а образование сульфонов из производных ДБТ изменялось в ряду:



Также было показано, что увеличение содержания вольфрама в катализаторе приводит к увеличению активности в окислении сернистых соединений. Не зависимо от состава катализатора реакционная способность сернистых соединений уменьшалась в ряду:



Окисление сернистых соединений в дизельной фракции с различным содержанием серы (350, 800 и 1005 ppm) с участием катализаторов  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  обеспечивало 99% выход сульфонов. В процессе окисления авторами не наблюдается значительного разрушения или уменьшения концентрации углеводородной части топлива, однако наблюдалось уменьшение концентрации ароматических соединений, что может быть связано с их экстракцией растворителем в процессе удаления сульфонов.

В работе [102] авторы сообщают о возможности окислительной очистки дизельного топлива от сернистых соединений с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  с участием гетерополифосфорвольфрамата (HPW) нанесённого на  $\text{SiO}_2$  (HPW/ $\text{SiO}_2$ ) с последующей экстракцией ацетонитрилом при температурах 323-353 К. Данный метод обеспечивал снижение содержания серы с 438 до 48-86 мг/г, но эффективность очистки зависела от структуры сернистого соединения и изменялась в ряду:



В некоторых работах рассматривается использование нанесенного оксида молибдена [98, 103-108]. В работе [118] изучалась окислительная очистка от тиофена, БТ, ДБТ и ДМДБТ, растворенных в гептане или дизельной фракции, пероксидом водорода и  $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Авторы показали, что выбор соединений-предшественников оксида молибдена влияет на активность катализатора в очистке как модельного, так и реального углеводородного сырья. Активность катализатора изменяется в следующем ряду в зависимости от природы предшественника активного компонента:

фосфорномолибденовые кислоты > фосфорномолибдат аммония >  
> триоксида молибдена > димолибдат аммония > гексомолибдат аммония >  
молибдат аммония > молибдат натрия.

Увеличение кислотности носителя в присутствии фосфата в носителе катализатора и использование полярных апротонных растворителей заметно увеличивают окислительную способность. Реакционная способность в удалении сернистых соединений пероксидом водорода на катализаторе  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученном из фосфорномолибденовых кислот, уменьшается в следующем ряду [108]:

ДМДБТ > ДБТ > БТ > 2,5-ДМТ > Тиофен.

Содержание серы в реальной дизельной фракции снижается с 320 до 10 ppm при 333 К после 75 мин эксперимента. Повторные опыты не показали снижение активности катализатора в удалении сернистых соединений и выщелачивание катализатора из системы.

В некоторых работах рассматриваются традиционные катализаторы гидрообессеривания  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  для окислительной очистки пероксидом водорода в реакторе периодического действия при 333К от тиофена (3000 ppm), БТ (3000 ppm), ДБТ (2000 ppm), растворенных в гексадекане [104]. Результаты показали, что при окислении в течение 20 минут пероксидом водорода (30 мас.%) в воде с последующей экстракцией ацетонитрилом превращение тиофена, БТ и ДБТ составляла 67, 59 и 54 %, соответственно. В работе [104] также была показана окислительная очистка 30 мас.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в

воде на  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  катализаторе, синтезированным пропиткой из спиртового раствора нитрата хрома. Превращение растворенных в гексадекане тиофена (3000 ppm), БТ (3000 ppm) и ДБТ (2000 ppm) в соответствующие сульфоны данным способом при 333 К в течение 20 минут достигало 68, 58 и 50 % соответственно. Полученные продукты окисления удаляли ацетонитрилом.

Влияние температуры на эффективность очистки ДБТ, растворенного в изо-октане, в присутствии пероксидом водорода и катализатора Cr/Ti-MCM-22 была изучена в работе [109]. Авторы показывали, что введение хрома незначительно увеличивает окисление ДБТ в сравнении с Ti-MCM-22. Конверсия ДБТ (1000 ppm) составляла 65, 83 и 95 % при 303, 313 и 323 К соответственно.

Окислительная очистка пероксидом водорода возможна на уровне 90-98%. Но многие исследования показывают слишком большую продолжительность процесса окисления (порядка несколько часов), в связи с чем, рассматриваются различные катализаторы, а также возможности интенсификации процесса, например, с помощью ультразвуковых колебаний [109-113]. В основе подобного процесса, примером которого является технология SulphCo [65, 112], лежит окисление углеводородного топлива пероксидом водорода в присутствии катализатора при температуре 70-80°C с применением ультразвука. Однако, данный процесс применим в качестве доочистки углеводородных фракций от сернистых соединений после гидрообессеривания и снижает содержание серы с 500 ppm до менее 5 ppm. Кроме того, после окисления необходима дальнейшая стадия удаления получаемых продуктов различными способами (экстракцией, адсорбцией) [1, 112].

Использование кислорода воздуха в качестве окислителя для удаления сернистых соединений из дизельных фракций в литературе представлено всего несколькими статьями [13-15].

Преимуществами применения данного окислителя является его дешевизна и реализации процесса при атмосферном давлении [1-4, 13-15]. Однако существенным недостатком является вовлечение ароматических углеводородов и разветвленных алканов в процесс парциального и глубокого окисления, что приводит к потере углеводородной фракции и понижению цетанового числа.

В серии работ Yong Lu с соавторами использовали различные катализаторы, такие как Cu-CeO<sub>2</sub>, Pt-CeO<sub>2</sub> и CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для извлечения различных сернистых соединений в присутствии кислорода [14, 15]. Эти публикации продемонстрировали, что сернистые соединения можно селективно превращать в SO<sub>2</sub> путем добавления в топливо незначительных количеств воздуха при температуре 300°C и атмосферном давлении в проточном реакторе в присутствии катализатора. Катализатор состава CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был наиболее активным в окислительной каталитической очистке углеводородного топлива от сернистых соединений, обеспечивая 79% эффективность извлечения ДБТ по сравнению с 70% в присутствии Pt-CeO<sub>2</sub> и Cu-CeO<sub>2</sub> [15]. Авторы связывали эти результаты с большей активностью катализаторов Pt-CeO<sub>2</sub> и Cu-CeO<sub>2</sub> в отношении окисления олефинов, что приводит к снижению количества кислорода расходуемого на окисление сернистых соединений. Конверсия кислорода в данных работах для Cu-CeO<sub>2</sub> составляла около 52% (при O<sub>2</sub>/S=20, массовая скорость потока газа 20 ч<sup>-1</sup>), а для Pt-CeO<sub>2</sub> - 30% (O<sub>2</sub>/S=35, массовая скорость потока газа 10 ч<sup>-1</sup>), а сжигание топлива не превышало 0.65 и 0.94 мас.%, соответственно. Следовательно возможной, причина меньшей эффективности Cu-CeO<sub>2</sub> и Pt-CeO<sub>2</sub> по сравнению с Cu-Zn-Al-катализатором связана не с их высокой способностью к окислению углеводородных топлив. Кроме того, Cu-CeO<sub>2</sub> и CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы имели разное содержание меди (8.8 и 38 мас.%, соответственно [15]), однако, авторы не рассматривают влияние содержания меди на активность. Известно, что медь как в металлическом, так и оксидном состоянии взаимодействует с сернистыми соединениями с образованием

сульфидов. Кроме того, высокая активность ZnO-содержащего катализатора также может быть обусловлена сорбционными свойствами ZnO, который используется в качестве H<sub>2</sub>S сорбента, например в S-Zorb процессе рассмотренным выше и предназначенном для глубокой очистки дизельных фракции. Кроме того, авторы не исследуют механизм превращения сернистых соединений, протекающих в процессе окислительной каталитической очистки кислородом воздуха.

Обобщая данные литературного обзора, можно предполагать, что окислительная каталитическая очистка дизельных фракций кислородом воздуха может быть перспективной для производства малосернистого топлива и очистки от термостабильных соединений, таких как ДБТ и его производные. Данный метод можно использовать для доочистки гидроочищенного дизельного топлива. Важным преимуществом окислительной каталитической очистки, обеспечивающим его доступность для практического применения на НПЗ или мини-НПЗ, является простота технологии, аппаратного оформления и возможность осуществления процесса при атмосферном давлении без использования водорода.

Поскольку данный метод недостаточно рассмотрен в литературе и для практического применения требует дальнейшей проработки, **цель** данного исследования заключается в разработке катализаторов и исследования реакции газофазной окислительной каталитической очистки дизельных фракций от сернистых соединений на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить научную **задачу**: разработка медь-цинк-алюмооксидных катализаторов и исследования реакции газофазной окислительной каталитической очистки дизельных фракций от сернистых соединений на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах с предварительной отработкой комплексного исследования на модельных смесях с тиофеном, дибензотиофеном (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофеном (ДМДБТ), растворенными в толуоле;

установление особенностей превращения сернистых соединений и углеводородных компонентов топлива, а также выявление изменений свойств катализаторов в процессе окислительной каталитической очистки дизельной фракции.

Для решения научной задачи определены следующие этапы исследования:

1. Синтез медь-цинк-алюмооксидных (CuZnAlO) катализаторов с различным содержанием меди, модифицирование катализаторов катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и анионами  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_2^-$ ,  $WO_4^{2-}$  и  $MoO_4^{2-}$  для окислительной каталитической очистки от сернистых соединений, таких как тиофен, ДБТ и ДМДБТ из модельного углеводородного топлива на основе толуола и из реальной дизельной фракции.

2. Исследование физико-химических и окислительно-восстановительных свойств CuZnAlO катализаторов комплексом методов для их оптимизации и, соответственно, улучшения активности и селективности в окислительной каталитической очистке.

3. Исследование состояния элементов активного компонента, состава серосодержащих отложений и природы продуктов уплотнения на поверхности отработанных катализаторов физико-химическими методами для оптимизации окислительной каталитической очистки.

4. Изучение углеводородного состава модельных смесей и дизельной фракции до и после окислительной каталитической очистки.



## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Изучение окислительной каталитической очистки дизельной фракции и модельных смесей от сернистых соединений кислородом на медь-цинк-алюмооксидных катализаторах

Принципиальная схема установки окислительной каталитической очистки дизельной фракции от сернистых соединений представлена на рисунке 2.1.

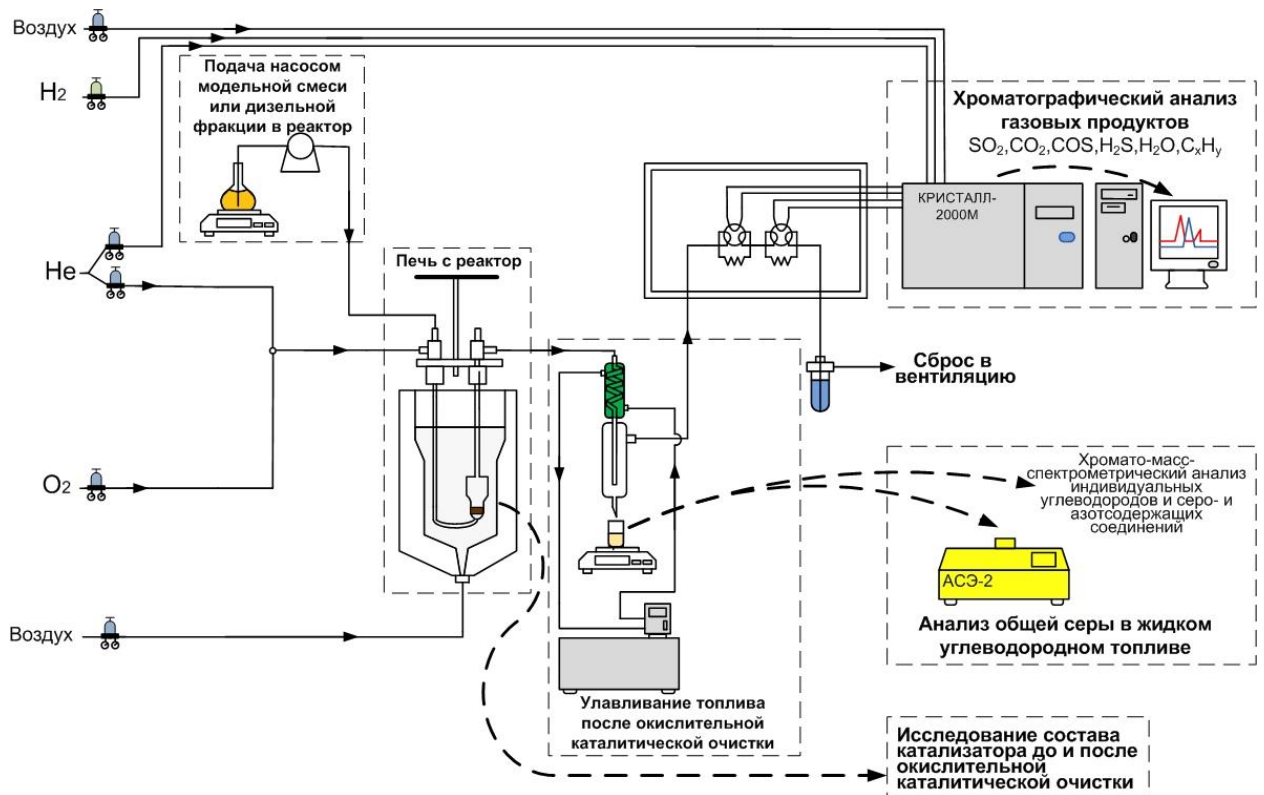


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема установки окислительной каталитической очистки дизельной фракции от сернистых соединений.

Окислительную каталитическую очистку модельных смесей и дизельной фракции (ДФ) от сернистых соединений проводили в проточном реакторе (материал – молибденовое стекло), помещенном в печь с кипящим слоем кварцевого песка (фракция 0.4-0.8 мм) для равномерного распределения температуры во всем слое реактора. Навеска катализатора

составляла 2 г, фракционный состав катализатора 0.5-1.0 мм. Основные параметры для исследования окислительной каталитической очистки сернистых соединений были следующие:

- для окислительной каталитической очистки модельных смесей от сернистых соединений: расчетное мольное соотношение  $O_2/S$  в исходной смеси варьировали в интервале от 40 до 240, объемная скорость потока газа (ОСПГ) составляла  $3000 \text{ ч}^{-1}$ , массовая скорость подачи топлива (МСПТ)  $6 \text{ ч}^{-1}$ , диапазон температур – 245-430°C;

- для удаления сернистых соединений из дизельной фракции:  $O_2/S = 25$ , ОСПГ =  $7250 \text{ ч}^{-1}$ , МСПТ =  $6 \text{ ч}^{-1}$ ,  $t = 375\text{-}400^\circ\text{C}$ .

- для окислительной каталитической очистки модельных смесей от сернистых соединений в присутствии азотсодержащих соединений:  $O_2/S = 120$ , ОСПГ =  $3000 \text{ ч}^{-1}$ , МСПТ =  $6 \text{ ч}^{-1}$ ,  $t = 245\text{-}430^\circ\text{C}$

- сорбция сернистых соединений в отсутствие кислорода в реакционной смеси:  $O_2/S = 0$ , ОСПГ =  $3000 \text{ ч}^{-1}$ , МСПТ =  $6 \text{ ч}^{-1}$ ,  $t = 375^\circ\text{C}$

Температура катализатора измерялась хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в слой катализатора. Точность измерения температуры в слое катализатора составляла 0.5%. Подачу модельной смеси или дизельной фракции в реактор производили плунжерным насосом в направлении снизу вверх вводя их близко к слою катализатора. До попадания на слой катализатора ДФ и углеводородное топливо испарялось в помещенном в печь капилляре реактора. Смесь кислорода (21 об.%) разбавляли гелием (79 об.%). Топливо подавали на слой катализатора отдельно от газовой смеси ( $O_2+He$ ) для предотвращения газофазного горения топлива вне слоя катализатора.

Анализ компонентов газовой фазы проводился на хроматографе Кристал-2000М («Хроматек», Россия). Для анализа  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  применяли детектор по теплопроводности (ДТП) разделяя их на насадочной колонке (уголь СКТ, 2 мм x 1.5 м). Для анализа  $H_2S$ ,  $COS$  и  $SO_2$

использовался пламенно-фотометрический детектор (ПФД), компоненты газовой смеси делились на насадочной колонке заполненной твердым носителем (Hayesep Q + 0.9% PTMSP, 2 мм x 3 м).

В качестве модельных сернистых соединений использовали тиофен (99.5%, Acros Organics), дибензотиофен (ДБТ, 99%, Acros Organics) и 4,6-диметилдибензотиофен (ДМДБТ, 97%, Sigma-Aldrich), растворенные в толуоле (ОСЧ) в количестве ~0.1 % мас. в расчете на серу для всех модельных смесей.

В качестве дизельной фракции использовалась прямогонная дизельная фракция (ДФ), с содержанием серы 1.0 мас.%, ароматических соединений – 8.2 мас.%. Более подробное описание состава ДФ представлено в таблице 5.2 (Глава 5).

В качестве исследуемых модельных азотсодержащих соединений использовали индол (99,0%, Panreac) и карбазол, которые растворяли в смеси толуола (ОСЧ) и ДБТ (~0.1 вес.% в расчете на серу). Их содержание в смеси составляло ~300 ppm в расчете на азот.

Общее содержание серы в модельной смеси и в жидких продуктах определяли с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализатора серы АСЭ-2 (НПП «Буревестник», Россия) позволяющего измерять содержание серы в пределах от 0 до 1000 ppm с точностью 10%, и в пределах от 1000 до 50000 ppm с точностью 5%.

Содержание индивидуальных углеводородов, сернистых и азотсодержащих соединений в модельной смеси и дизельной фракции определяли с использованием хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973 (Agilent Technologies, США) и капиллярной колонкой HP-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, Agilent Technologies).

Состав индивидуальных углеводородов в прямогонной дизельной фракции исследовался методом двумерной хроматографии (ГХ/ГХ) на приборе Agilent 5890n с потоковым модулятором и двумя колонками:

колонка 1 – VF-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и колонка 2 – HP-Innowax (3 м × 0.25 мм × 0.1 мкм). Обработка хроматограмм и составление двумерных образов проводили при помощи программного обеспечения ZOEX.

Исследование состава индивидуальных сернистых и азотсодержащих соединений в прямоугольной дизельной фракции проводилось методом Multiple-reaction-monitoring (**MRM-анализа**) на газовом хроматографе с масс-спектрометром Agilent 7000B оснащенном колонкой VF-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Для идентификации компонентов использовали библиотеку масс-спектров NIST'11. Более подробное описание данного метода рассматривается в [114].

Фракционный состав и истинную температуру кипения индивидуальных компонентов в прямоугольной дизельной фракции определяли методом **имитированной дистилляции** на газовом хроматографе Agilent 6890N с капиллярной колонкой 125-10NB (DB-1), (10 м × 0.53 мм × 2.65 мкм) и пламенно-ионизационным детектором по стандартизированной методике ASTM D 2887.

Каталитические свойства CuZnAlO катализаторов в окислительной очистке от сернистых соединений характеризовали образованием SO<sub>2</sub> из сернистых соединений, степенью извлечения серы из углеводородного топлива, степень превращения модельного топлива или дизельной фракции в CO<sub>2</sub>, а также степень использования кислорода на окисление сернистых соединений и углеводородное топливо.

Каждая температурная точка с определением содержания серы в углеводородном топливе и образование SO<sub>2</sub> из сернистых соединений определялась минимум три раз до сходимости значений в пределах ошибки измерения (±10%). Необходимый объем образца для определения концентрации серы на приборе АСЭ-2 составлял порядка 6÷12 мл углеводородного топлива и нарабатывался в ловушке в течение 30÷60 мин.

Степень извлечения серы из углеводородного топлива ( $X_S$ , %) рассчитывали как изменение ее содержания в жидком топливе до ( $C_S^0$ , об. %) и после ( $C_S$ , об. %) окислительной каталитической очистки, отнесенное к  $C_S^0$ .

$$X_S = \frac{C_S^0 - C_S}{C_S^0} \times 100, \quad (2.1)$$

Степень превращения сернистых соединений в  $SO_2$  ( $X_{S-SO_2}$ , %) определяли как отношение количества  $SO_2$ , образующегося в окислительной каталитической очистке ( $C_{SO_2}$ , об. %), к количеству введенной в реактор серы ( $C_S^0$ , об. %).

$$X_{S-SO_2} = \frac{C_{SO_2}}{C_S^0} \times 100, \quad (2.2)$$

Общую степень превращения кислорода ( $X_{O_2}$ , %) рассчитывали по формуле:

$$X_{O_2} = \frac{C_{O_2}^0 - C_{O_2}}{C_{O_2}^0} \times 100, \quad (2.3)$$

где  $C_{O_2}^0$  и  $C_{O_2}$  – содержание кислорода (об. %) в смеси реагентов до и после окислительной каталитической очистки соответственно.

Степень превращения толуола или дизельной фракции считали разность массы топлива, поданного в реактор ( $M_T^0$ ) и после выхода из реактора ( $M_T$ ), отнесенное к  $M_T^0$ :

$$X_T = \frac{M_T^0 - M_T}{M_T^0}, \quad (2.4)$$

Степень превращения топлива контролировали также по количеству выделившегося  $CO_2$ .

Эффективность удаления азотсодержащих углеводородных соединений ( $X_N$ , %) рассчитывали как изменение содержания азотсодержащих углеводородных соединений в жидком топливе до ( $C_N^0$ , об. %) и после ( $C_N$ , об. %) окислительной каталитической очистки, отнесенное к  $C_N^0$ .

$$X_N = \frac{C_N^0 - C_N}{C_N^0} \times 100, \quad (2.5)$$

Сорбцию сернистых соединений (тиофен и ДБТ) определяли в проточном реакторе, пропуская парогазовую смесь через слой CuZnAlO катализатора массой 2 г до достижения стационарного содержания серы в жидких продуктах реакции. По результатам измерения активности катализатора в окислительной очистке, для экспериментов по сорбции была выбрана температура 375°C, при которой достигались высокие степени превращения сернистых соединений как в жидкие, так и в газообразные продукты. Через каждые 10 мин отбирали для анализа по 1 мл жидких продуктов, разбавляли их до 5 мл толуолом и определяли содержание серы на анализаторе АСЭ-2. Сорбционную емкость катализатора по сернистому соединению ( $a$ ) в расчете на серу рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{m_S}{m_{\text{кат}}} = GC_S^0 \times 10^{-4} \times \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_{S,i} t_i}{m_{\text{кат}}}, \quad (2.6)$$

где  $m_S$  и  $m_{\text{кат}}$  – массы адсорбированной серы и катализатора соответственно (г),

$G$  – скорость подачи топлива в реактор (г/мин),

$X_{S,i}$  – степень превращения серы на  $i$ -ой стадии эксперимента,

$t_i$  – время отбора пробы.

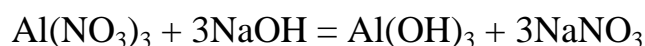
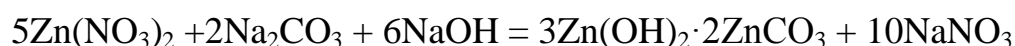
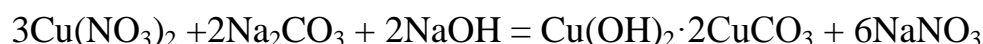
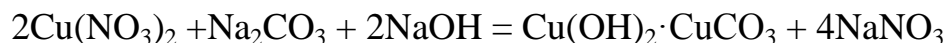
По экспериментальным данным о степенях превращения сернистых соединений (тиофен, ДБТ и ДМДБТ) в жидкой фазе были рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции ( $k$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и энергия активации окисления сернистых соединений. Поскольку окисление сернистых соединений имеют ненулевой порядок по кислороду, а концентрация  $O_2$  даже при низких степенях превращения субстрата изменяется достаточно сильно, при расчете константы скорости мы исходили из первых порядков реакции по сернистому соединению и по кислороду, полагая, что в окислительной каталитической очистке реализуется режим идеального вытеснения:

$$k = \frac{1}{\tau(C_{O_2}^0 - C_S^0)} \left[ \ln \frac{(X_S - C_{O_2}^0 / C_S^0)}{(X_S - 1)} + \ln \frac{C_S^0}{C_{O_2}^0} \right], \quad (2.7)$$

где  $\tau$  – время контакта реакционной смеси с катализатором.

## 2.2 Приготовление медь-цинк-алюмооксидных катализаторов

Медь-цинк-алюмооксидные (CuZnAlO) катализаторы были синтезированы методом осаждения. Для этого добавляли смешанный раствор гидроксида и карбоната натрия в раствор, содержащий смесь соответствующих нитратов металлов. Осаждение проходило в соответствии со следующими реакциями:



Подробная методика приготовления описана в патенте [175]. Заданный состав катализаторов соответствовал 10, 25 и 45 мас.% CuO, 15 мас. % ZnO и 30 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, остальное – вода и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Для идентификации рентгено-фазового состава и электронного состояния меди, цинка и алюминия были синтезированы образцы сравнения – CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Они были получены путем осаждения смешанных растворов нитратов меди (или цинка) и алюминия при аналогичных условиях. Мольное соотношение нитратов в растворе соответствовало их стехиометрическому соотношению в шпинели Cu(или Zn)/Al=0.5.

Модифицирование CuZnAlO катализатора с содержанием меди 45 мас.% проводили методом пропитки по влагеомкостираствором, содержащем катионы Mg<sup>2+</sup> (3.2 мас.%), Ca<sup>2+</sup> (3.2 мас.%) и анионы PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (0.3 мас.% на P), BO<sub>2</sub><sup>-</sup> (1.0 мас.% на B), и MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3.6 мас.% на Mo), вводили из растворов их водорастворимых реактивов. Для модифицирования CuZnAlO катализатора анионом WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2.0 мас.% на W) использовался метод

твердофазных реакций. Температура сушки и прокаливания катализаторов составляли 110 и 500°C соответственно. Синтез модифицирования CuZnAlO катализатора представлен в патенте [178].

### **2.3 Методы анализа физико-химических и окислительно-восстановительных свойств CuZnAlO катализаторов**

Химический состав свежеприготовленных CuZnAlO катализаторов исследовали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре OPTIMA 4300DV (Perkin Elmer, США) после их растворения в растворе серной кислоты (45 мас. %).

Текстурные характеристики CuZnAlO катализаторов – удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) и объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) – изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции  $N_2$  получали на автоматической волюмометрической установке ASAP-2400 (Micromeritics, США).

Фазовый состав CuZnAlO катализаторов определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА). Порошковые дифрактограммы записывали на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik, Германия) с монохроматизированным излучением  $CoK_{\alpha}$  в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 70°. Фазы идентифицировали с помощью базы кристаллографических данных X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) снимали на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu, Япония) с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Спектры регистрировали относительно стандарта отражения  $BaSO_4$  в диапазоне 11000–53000  $cm^{-1}$ . Полученные данные представлены в координатах функция Кубелки–Мунка  $F(R)$ –волновое число.

Химический состав поверхности CuZnAlO катализаторов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе SPECS's (Surface Nano Analysis GmbH, Германия), оснащенном



полусферическим анализатором RHOIBOS-150, 9-канальным детектором электронов и источником характеристического рентгеновского излучения XR-50 с двойным Al-Mg-анодом, применяя немонахроматизированное излучение  $MgK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Эффект зарядки образца учитывали, используя пик  $Al2p$  с энергией связи  $E_{св} = 4.05$  эВ. Относительные концентрации элементов в зоне анализа рассчитывали по интегральным интенсивностям РФЭ-спектров, принимая во внимание сечение фотоионизации соответствующих термов [115]. Для выполнения детального анализа спектры разлагали на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальную кривую раскладывали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов, находящихся в различном химическом окружении. Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS [116]. Форму пиков аппроксимировали симметричной функцией, полученной перемножением функций Гаусса и Лоренца.

Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены на приборе JSM-6390 (JEOL Engineering, США). Образцы катализатора приклеивали с помощью двустороннего углеродного скотча на алюминиевый предметный столик. Микрофотографии поверхности катализаторов были получены в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (ВЕС – контраст, зависящий от атомного номера) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав поверхности образцов определяли с помощью детектора рентгеновского излучения JED 2300. Расчет процентного содержания каждого элемента в анализируемом веществе проводился по полученным спектрам рентгеновского излучения с помощью программного обеспечения Analysis Station версии 3.62.07. компании JEOL Engineering с использованием нестандартного метода ZAF.

Окислительно-восстановительные свойства  $CuZnAlO$  катализаторов изучались методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ- $H_2$ ). Эксперименты проводили в проточной установке,

оснащенной детектором по теплопроводности. Образец в количестве 50 мг с фракционным составом 0.25-0.50 мм смешивали со 100 мг кварца, помещали в реактор и предварительно выдерживали в потоке кислорода (30 мл/мин) при 500°C в течение 30 мин для удаления адсорбированной воды и карбонатов. Далее его охлаждали до комнатной температуры и продували аргоном для удаления кислорода из пор катализатора. В качестве восстанавливающего агента использовали смесь H<sub>2</sub> (10 об.%) в Ar (90 об.%). Смесь подавали на слой катализатора со скоростью 30 см<sup>3</sup>/мин. Диапазон температур и скорость нагрева составляли 20-800°C и 10 град/мин соответственно. Температура катализатора измерялась хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в слой катализатора. Точность измерения температуры в слое катализатора составляла 0.5%. Воду, образующуюся в процессе реакции, вымораживали в ловушке при температуре -60°C.

Содержание углерода, водорода, серы и азота (**CHNS-анализ**) в отработанных CuZnAlO катализаторах определяли с помощью анализатора Flash EA 2000 (Thermo Fisher Scientific, США). Метод определения элементов основан на полном окислении образца с переходом всех элементов, составляющих органическое вещество, в газообразные продукты сжигания. Разложение навески образца происходит в кварцевом реакторе над слоем катализаторов при постоянном потоке гелия в атмосфере кислорода при температуре 1000°C. Продукты сгорания проходят через реактор, в котором завершается их окисление над слоем катализатора. При контакте с медью избыток кислорода удаляется, а оксиды азота восстанавливаются до молекулярного азота. После этого смесь газов – продуктов окисления (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub>) проходит через хроматографическую колонку, в которой происходит их разделение. Элюируемые газы направляются в детектор по теплопроводности, который генерирует электрические сигналы. Эти сигналы преобразуются в процентное содержание азота, углерода, водорода и серы в образце с помощью программного обеспечения Eager 300.

Исследование кислотных свойств CuZnAlO катализаторов проводили методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). ИК-спектры регистрировались на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием BOMEM MB102 производства фирмы Hartmann&Braun (Canada). Спектры регистрировались в диапазоне  $1000-4000\text{ см}^{-1}$  при 40 сканах. Детектор – DTGS 1 мм. Для проведения экспериментов была разработана и изготовлена специальная ИК-спектроскопическая кювета, позволяющая как проводить температурную тренировку образцов в диапазоне температур от  $-196^{\circ}\text{C}$  до  $700^{\circ}\text{C}$ , так и напуск газов. Кювета также приспособлена для снятия спектров при повышенных температурах. Для проведения ИКС экспериментов образцы предварительно тонко измельчали. Затем прессовали в таблетки диаметром 11 мм и толщиной  $10-20\text{ мг/см}^2$  при давлении 50-100 атм. Затем приготовленный таблетированный образец помещали в кювету, предназначенную как для проведения предварительной тренировки, так и для напуска газов. Для удаления поверхностно адсорбированных соединений и воды образцы подвергались предварительной высокотемпературной обработке. Тренировку образцов проводили двумя способами. Первый способ заключается в том, что образцы предварительно вакууммировались ( $P=10^{-3}$  торр) при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов. Второй способ состоит в том, что образцы предварительно нагревались в присутствие кислорода (100 торр) при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Далее температура понижалась до  $100^{\circ}\text{C}$ , и производилось вакууммирование образцов в течение 2 часов. Для исследования кислотных свойств поверхности катализаторов использовалась методика ИКС адсорбированных молекул-зондов. В качестве универсального зонда, позволяющего тестировать как Льюисовские, так и Бренстедовские кислотные центры поверхности использовали монооксид углерода (CO). Процедура проведения тестирования поверхностных кислотных свойств заключалась в следующем. На предварительно тренированные образцы катализаторов адсорбировали

СО в количестве 1-3 торр при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ . Далее температуру постепенно повышали до комнатной, при этом менялась степень покрытия образца молекулой-зондом. Спектры регистрировали в процессе повышения температуры и наблюдали за изменением ИК-спектра.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим контролем (ДТА-ТГ-МС) отработанных CuZnAlO катализаторов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PG (Tetzsch-Geratebau GmbH, Германия). Навеску образца 25 мг (фракция размером  $<0.25$  мм) помещали в тигель, подавали на нее поток кислорода ( $15\text{ см}^3/\text{мин}$ ) и гелия ( $50\text{ см}^3/\text{мин}$ ) и нагревали с 25 до  $1000^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Газообразные продукты анализировали на масс-спектрометре NETZSCH QMS 403C (Tetzsch-Geratebau GmbH, Германия). Для идентификации пользовались базой данных NIST Chemistry Webbook.

Для подготовки свежих и отработанных катализаторов к исследованию их химического и фазового состава навеску катализатора (2 г) тщательно растирали с целью усреднения ее состава. Текстульные характеристики определяли, исследуя фракцию 0.5–1.0 мм. Отработанные CuZnAlO катализаторы выгружались из реактора при одинаково равных условиях эксперимента для комплексного исследования и сопоставления набором физико-химических методов анализа.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИТКИ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ ОТ ДБТ РАСТВОРЕННОГО В ТОЛУОЛЕ НА CuZnAlO КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

#### 3.1 Исследование активности в окислительной очистке модельной смеси

Основными продуктами окислительной каталитической очистки модельного топлива от ДБТ растворенного в толуоле являлись  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ , идентифицируемые с помощью газохроматографического анализа и жидкие оксигенаты. На рисунке 3.1 приведены температурные зависимости образования  $\text{SO}_2$  из ДБТ и степени извлечения серы из углеводородного топлива методом окислительной очистки на CuZnAlO катализаторах при варьировании содержания меди.

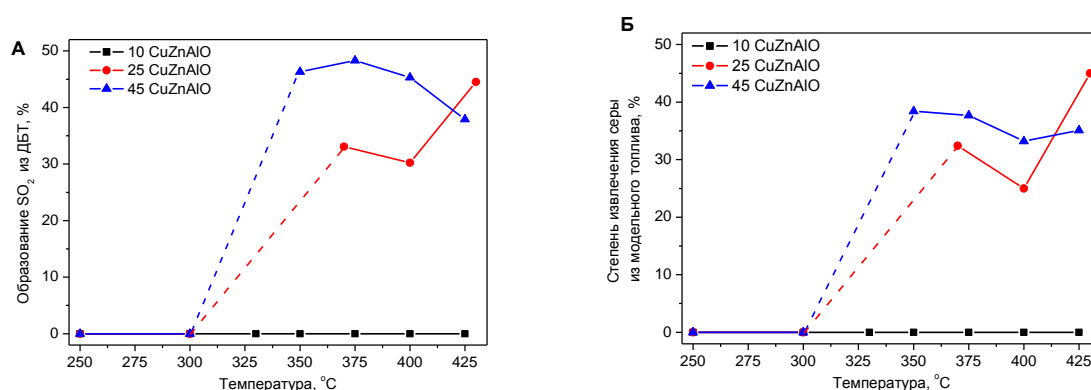


Рисунок 3.1 – Образование  $\text{SO}_2$  из ДБТ (А) и степень извлечения серы из модельного топлива (Б) в процессе окислительной каталитической очистки углеводородного топлива на CuZnAlO катализаторах с различным содержанием меди.

Из рисунка 3.1 видно, что содержание меди оказывает существенное влияние на активность в окислительной очистке от ДБТ из углеводородного топлива на CuZnAlO катализаторах. Катализатор с 10 мас.% содержанием меди еще не проявляет активность в окислительной очистке во всем

интервале исследуемых температур. Заметное превращение ДБТ на катализаторах с содержанием меди 25 и 45 мас.% наблюдается при температурах выше 350°C. Так, для 25CuZnAlO максимальная конверсия ДБТ в SO<sub>2</sub> составляла 35-45% в интервале температур 350-430°C, при этом эффективность извлечения серы из толуола достигала 25-45%. Увеличение содержания меди до 45 мас.% приводит к улучшению каталитических характеристик, для 45CuZnAlO катализатора конверсия ДБТ в SO<sub>2</sub> составляла около 45-50% при температурах 345-400°C. Дальнейшее повышение температуры до 430°C приводило к уменьшению конверсии ДБТ в SO<sub>2</sub>, при этом эффективность извлечения серы из углеводородного топлива было несколько ниже и не превышала 45% в интервале температур 350-430°C. Наблюдаемый эффект можно объяснить влиянием побочной реакции – глубокого окисления толуола, скорость которой увеличивается с повышением температуры быстрее, чем скорость окисления ДБТ.

Увеличить эффективность окислительной каталитической очистки от ДБТ подъемом температуры не удастся. Повышение температуры приводит к значительному ускорению реакций, связанных с превращением толуола. При повышении температуры толуол вовлекается в реакции глубокого окисления и поликонденсации с продуктами его неполного окисления и пиролиза.

Температурные зависимости степени превращения толуола в присутствии и отсутствии ДБТ, рассчитанные из потери массы углеводородного топлива на CuZnAlO катализаторах представлены на рисунке 3.2.

В присутствии в реакционной смеси ДБТ максимальная конверсия толуола на CuZnAlO катализаторах достигала 3.5–4.2% и слабо зависела от содержания меди в катализаторе (Рисунок 3.2А). В отличие от работы [117], для селективного окисления сероводорода, содержащегося в природном и попутном газах, присутствие ДБТ в толуоле приводило лишь к незначительному ингибированию реакции его глубокого окисления. Конверсия толуола в отсутствие ДБТ достигала в аналогичном интервале

температур значений 4.7–5.9% (Рисунок 3.2Б). Слабый эффект ингибирования окисления толуола в присутствии ДБТ объясняется ароматической природой как ДБТ, так и толуола. Это объясняет их близкую реакционную способность в окислении. Таким образом, процессы окисления сернистых соединений (по крайней мере, ДБТ и его производных) и глубокого окисления углеводородных топлив с высоким содержанием ароматических соединений (в нашем случае толуола), в отличие от топлив на основе насыщенных углеводородов – метана и пропан-бутановой смеси [117], трудно разделить по температурным интервалам, и, следовательно, провести окислительную каталитическую очистку в парогазовой фазе без потери значительной части углеводородного топлива с высоким содержанием ароматических соединений.

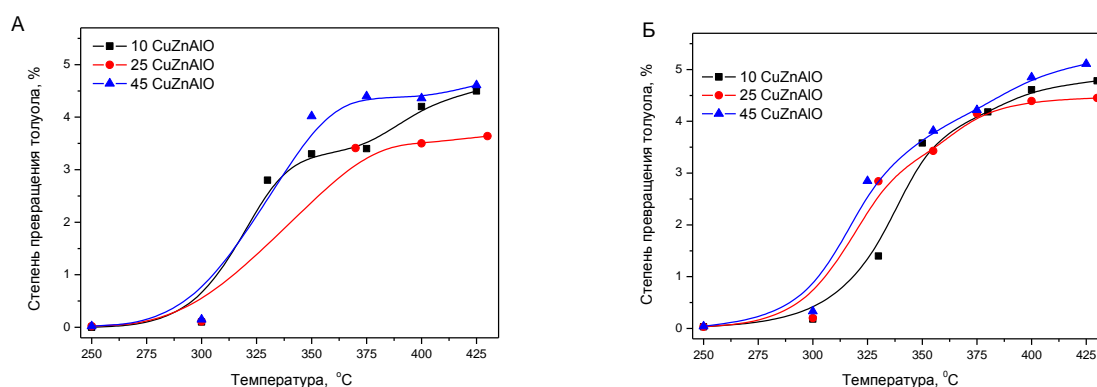


Рисунок 3.2 – Степень превращения толуола в реакции глубокого окисления (до  $\text{CO}_2$ ) в зависимости от температуры в присутствии (А) и в отсутствие ДБТ (Б) в процессе окислительной каталитической очистки модельного топлива на CuZnAlO катализаторах с различным содержанием меди.

Если в присутствии ДБТ кислород сначала расходуется на окисление более реакционноспособных сернистых соединений, то не исключено, что варьированием параметров  $\text{O}_2/\text{S}$ , можно подобрать условия, при которых глубокое окисление толуола будет минимальным. Результаты экспериментов с изменением соотношения  $\text{O}_2/\text{S}$  в интервале 40-240 путем варьирования

концентрации кислорода в реакционной смеси продемонстрированы на рисунке 3.3. Анализ представленных данных показывает, что увеличение отношения  $O_2/S$  с 40 до 120 приводит к пропорциональному росту скорости глубокого окисления как ДБТ, так и толуола в присутствии  $25CuZnAlO$  катализатора. При этом отношение конверсии ДБТ к конверсии толуола практически не изменяется, например, для  $25CuZnAlO$  катализатора оно находится на уровне 8.5-9.0 при температуре  $400^\circ C$ . При дальнейшем повышении отношения  $O_2/S$  до 180 и 240 наблюдается тенденция к значительному увеличению скорости глубокого окисления толуола, и обнаруживаются кислородсодержащие продукты его окисления в составе жидкого топлива методом ХМС.

Таким образом, для  $CuZnAlO$  катализаторов оптимальными расчетными соотношениями  $O_2/S$  в исходной рабочей смеси для окисления ДБТ в толуоле является:  $O_2/S=120$  и  $T = 375-400^\circ C$ . При этом соотношении и температурах конверсия ДБТ составляла 45-50%, а конверсия толуола составляла 3.8-4.2%.

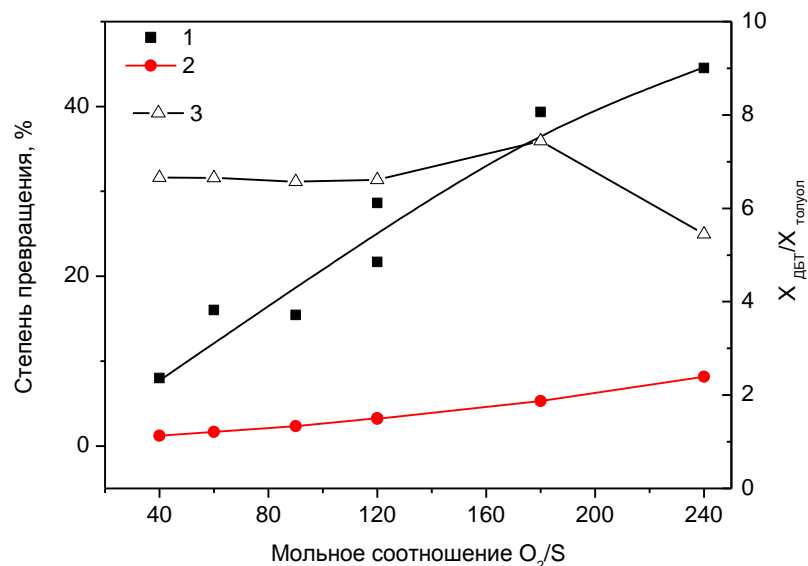


Рисунок 3.3 – Влияние соотношения  $O_2/S$  в исходной рабочей смеси на степень превращения ДБТ (1) и толуола (2), соотношение их степеней превращения (3) на  $25CuZnAlO$  катализаторе при температуре  $400^\circ C$ .



### 3.2 Исследование состава жидких продуктов в окислительной каталитической очистке модельных смесей

Данные ХМС анализа исходного модельного топлива и жидких продуктов, улавливаемых в процессе окислительной каталитической очистки модельной смеси от ДБТ в толуоле при температуре 430°C на CuZnAlO катализаторах с различным содержанием меди, представлены на Рисунке 3.4.

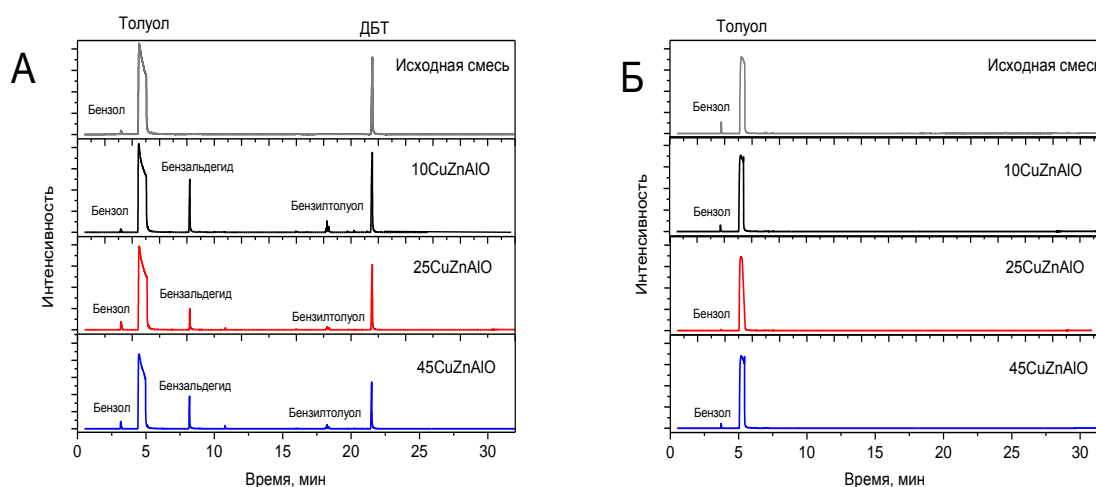
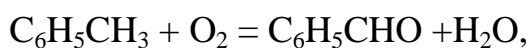


Рисунок 3.4 – Хромато-масс-спектры толуола, содержащих реагенты и продукты его окислительной очистки от ДБТ в присутствии (А) и в отсутствие ДБТ (Б) при 430°C на CuZnAlO катализаторах с различным содержанием меди.

Исследование методом ХМС состава жидких продуктов окислительной каталитической очистки не выявило образования растворенных серосодержащих соединений: сероводорода, диоксида серы, сульфоксидов и сульфонов. Однако в жидких продуктах помимо непрореагировавшего толуола содержались бензальдегид и бензилтолуол (Рисунок 3.4А), которые образуются в результате окисления метильной группы толуола и поликонденсации толуола соответственно:





Отметим, что увеличение содержания меди в катализаторе приводит к некоторому торможению образования продуктов неполного окисления толуола.

В силу высоких температур окислительной каталитической очистки вторая реакция протекает и, по-видимому, приводит к образованию не только бензилтолуола (среди изомеров которого наиболее стабильным является 3-бензилтолуол), но и более тяжелых продуктов ароматической конденсации толуола. Тяжелые продукты конденсации толуола не были обнаружены методом ХМС, но на их образование указывает легкое окрашивание толуола в желтый цвет, а также накопление углерода в отработанных катализаторах, регистрируемое СНNS-методом и ДТА-ТГ-МС анализом. Тяжелые продукты ароматической конденсации толуола образуются из более реакционноспособных изомеров 3-бензилтолуол, например дибензила. Известно, что в присутствии катализаторов, обладающих дегидрирующими свойствами, например алюмохромового [118], возможна конденсация толуола до дибензила, который, в свою очередь, далее превращается в антроцен и стильбен [118]. С образованием по такому механизму антрацена связывают дезактивацию катализаторов каталитического крекинга нефтей с высоким содержанием ароматических углеводородов [119, 120].

Вместе с тем, по данным ХМС анализа, в отсутствие ДБТ жидкие продукты окисления толуола не содержали бензальдегид и бензилтолуол (Рисунок 3.4Б), а основными продуктами в газовой фазе были  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . С одной стороны, это указывает на протекание реакции глубокого окисления толуола. С другой стороны, продукты конденсации толуола могли образоваться и затем окислиться кислородом до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Учитывая структуру тяжелых продуктов конденсации толуола, их окисление должно протекать легче по сравнению с толуолом.

Таким образом, в присутствии ДБТ, толуол окисляется до продуктов неполного окисления и подвергается ароматической конденсации.

Следовательно, можно заключить, что ДБТ все же окисляется легче, чем толуол в процессе окислительной очистки на CuZnAlO катализаторах.

### 3.3 Исследование физико-химических и окислительно-восстановительных свойств катализаторов до и после окислительной очистки

Основные текстурные, физико-химические и каталитические свойства CuZnAlO катализаторов с разным содержанием меди и образцов сравнения представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основные физико-химические, окислительно-восстановительные и каталитические свойства CuZnAlO катализаторов и образцов сравнения

№	Обозначение катализатора	Фазовый состав	Текстурные характеристики		Результаты ТПВ-Н <sub>2</sub> ***		Активность катализаторов при 400°C	
			S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	T <sub>max</sub> <sup>H<sub>2</sub></sup> , °C	H <sub>2</sub> /Cu	Образование SO <sub>2</sub> , %	Удаление серы, %
1	10CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a = 8.069 Å*	112	0.30	245	1.05	0	0
2	25CuZnAlO	ZnO, CuO, (Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a = 7.966 Å**	85	0.13	225	0.90	30.0	25.2
3	45CuZnAlO	ZnO, CuO, (Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a = 7.981 Å**	50	0.19	255	1.05	45.5	34.1
4	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a = 8.066 Å	145	0.29	245	-	-	-
5	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a = 8.070 Å	163	0.33	-	-	-	-

«-» Исследование активности катализаторов для образцов сравнения не проводилась.

\* Высокодисперсная фаза со структурой шпинели.

\*\* Следовые количества, определение параметра решетки шпинели осложнено наложением рефлексов CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\*\* Температура максимума восстановления водорода и соотношение количества поглощенного водорода к 1 г меди в катализаторе.

Дифрактограммы исходных CuZnAlO катализаторов приведены на рисунке 3.5. Анализ дифрактограмм показывает, что рентгенофазовый состав

10CuZnAlO катализатора представлен аморфной фазой, характеризующейся гало в области  $2\theta = 35-45^\circ$  и слабоинтенсивными широкими рефлексами при  $36.9^\circ$ ,  $41.6^\circ$  и  $45.6^\circ$ . Наблюдаемые широкие линии можно отнести к наиболее интенсивным рефлексам как ZnO (при  $36.9^\circ$  и  $41.6^\circ$ ) и CuO (при  $45.6^\circ$ ), так и алюмооксидной шпинели  $(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  с параметром решетки  $a = 8.069 \text{ \AA}$ . Ширина рефлексов указывает на высокую дисперсность частиц. Увеличение содержания меди в CuZnAlO катализаторе сопровождается кристаллизацией фаз CuO и ZnO с областями когерентного рассеяния (ОКР)  $\sim 25 \text{ нм}$ . Появление фаз ZnO и CuO связано, по-видимому, с уменьшением содержания оксида алюминия в катализаторе, и, следовательно, с уменьшением количества мест стабилизации катионов Cu(II) и Zn(II). Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшалось при увеличении содержания меди и не превышало 15 мас.% в образце с содержанием меди 45 мас.%.

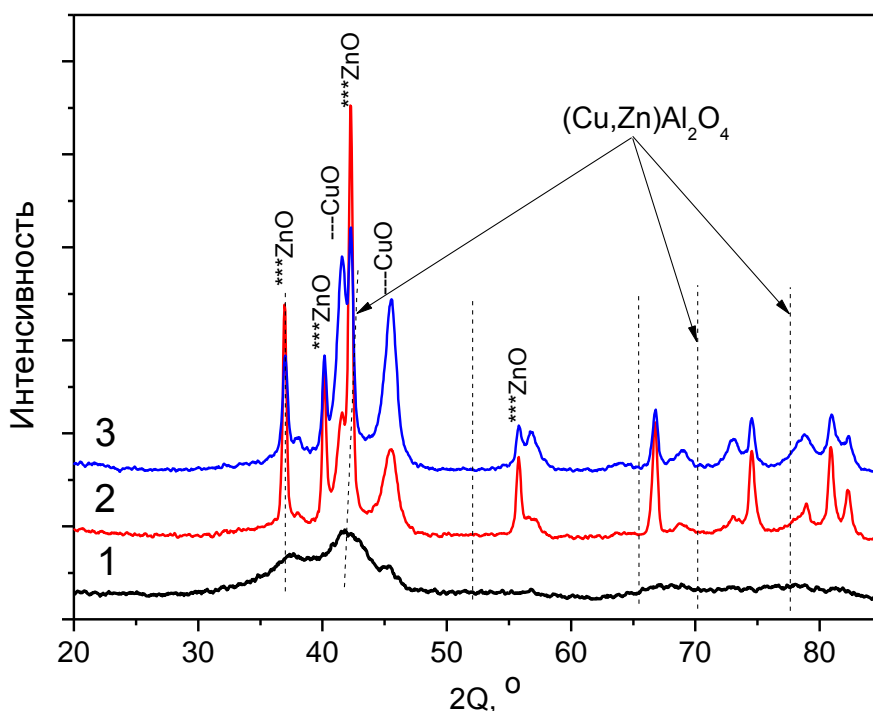


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы CuZnAlO катализаторов с различным содержанием меди: 10 (1), 25 (2) и 45 мас.% (3).

Снимки CuZnAlO катализаторов полученные ПЭМВР показаны на рисунке 3.6. По данным ПЭМВР частицы шпинели имеют размер  $2\div 10$  нм и характеризуются межплоскостными расстояниями характерными  $d_{111}$  в шпинели  $(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  с параметром ячейки  $a = 8.070 \text{ \AA}$  и средним химическим составом  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ . Увеличение содержания меди сопровождается кристаллизацией фаз CuO и ZnO с размером частиц не более 25 нм.

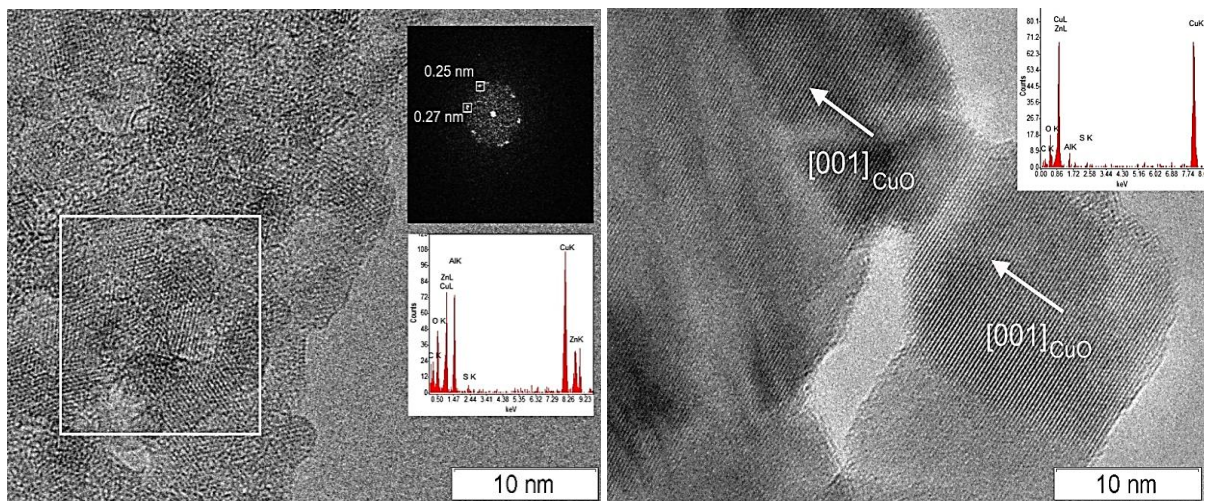


Рисунок 3.6 – Снимки 10CuZnAlO (А) и 45CuZnAlO (Б) катализаторов полученные методом ПЭМВР

На рисунке 3.7 приведены ЭСДО-спектры CuZnAlO катализаторов с содержанием меди: 10, 25 и 45 мас.%, а также спектры образцов сравнения ZnO, CuO, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Окристаллизованные фазы ZnO и CuO, как известно, характеризуются в электронной спектроскопии диффузного отражения интенсивным поглощением в области  $27800$  и  $11000 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3.6), соответствующим краю фундаментального поглощения (КФП) [121, 122].

Все возможные для данной каталитической системы шпинельные структуры, такие как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, также характеризуются в ЭСДО-спектре КФП, проявляющимся в виде поглощения разной интенсивности в области  $31000\text{--}32500 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3.6). При этом

интенсивность данного поглощения возрастает в ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZnAl}_2\text{O}_4 < \text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Поскольку в области спектра до  $27800 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения (п. п.), которые можно связать с катионами цинка или алюминия, то область спектра с  $10000$  до  $27800 \text{ см}^{-1}$  использовали для изучения состояний меди.

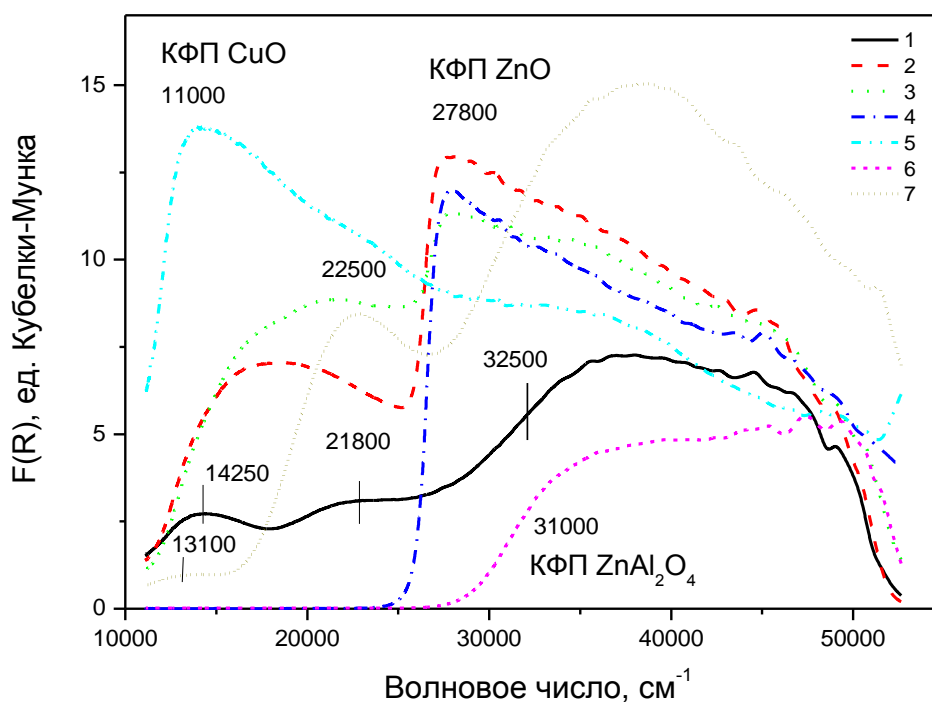


Рисунок 3.7. ЭСДО-спектры CuZnAlO катализаторов с различным содержанием меди: 10 (1), 25 (2) и 45 мас.% (3) и образцов сравнения: ZnO (4), CuO (5), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (6) и CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (7).

В спектре CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> помимо КФП присутствуют также п. п. 13100, 22500 и  $38000\text{--}40000 \text{ см}^{-1}$ . Энергия первой полосы соответствует  $d-d$ -переходу изолированных ионов Cu(II) с тетрагональноискаженным октаэдрическим окружением [123]. Вторая и третья полосы соответствуют полосе переноса заряда лиганд–металл изолированных ионов с тетрагональным и октаэдрическим окружением соответственно [123]. Полоса поглощения соответствующая  $d-d$ -переходу тетраэдрических ионов Cu(II)  $6000\text{--}7000 \text{ см}^{-1}$

с оксидными лигандами (например, в CuO-ZnO, CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), в силу технических возможностей прибора не видна в спектрах катализаторов.

В электронных спектрах прокаленных CuZnAlO катализаторов при содержании меди 10 мас.% присутствуют п.п. при 14250, 21800 и 40000 см<sup>-1</sup>. Они соответствуют стабилизации катионов меди в октаэдрических сильно искаженных (*d-d*-переход при 14250 см<sup>-1</sup> и полоса переноса заряда лиганд-металл (ППЗ L-M) при 40000 см<sup>-1</sup>) и тетраэдрических (ППЗ L-M при 21800 см<sup>-1</sup>) позициях шпинели (Cu, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Рисунок 3.6, кривая 1). Следует отметить, что энергии п.п. при 14250 и 21800 см<sup>-1</sup> и соотношение их интенсивностей отличаются от таковых в окристаллизованной шпинели CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Рисунок 3.6, кривая 7). На основании анализа интенсивности линий, соответствующих октаэдрической и тетраэдрической координации катионов меди, в частности, можно констатировать преимущественную стабилизацию меди в виде изолированных ионов с октаэдрической координацией ( $Cu^{2+}_{oh}$ ), и, следовательно, сделать предположение о высокой дефектности образующейся шпинельной (Cu, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-структуры.

В спектрах CuZnAlO катализаторов с высоким содержанием меди (25 и 45 мас.%) отмечается интенсивное поглощение в области 14500–25000 см<sup>-1</sup>, соответствующее высокодисперсной фазе CuO (Рисунок 3.6, кривые 2 и 3). Наблюдаемое смещение КФП от величины, характерной для массивных частиц CuO, указывает на их высокую дисперсность и связанное с этим уменьшение величины запрещенной зоны (так называемый “blue shift” [124, 125]). В спектрах образцов с высоким содержанием меди присутствует также интенсивное поглощение в области 27800 см<sup>-1</sup>, соответствующее КФП для ZnO (Рисунок 3.6, кривые 2 и 3). Форма спектра в области до 27800 см<sup>-1</sup> позволяет предположить, что в спектре присутствуют полосы поглощения 13500 и 22500 см<sup>-1</sup>, соответствующие структуре CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Таким образом, данные РФА, ПЭМВР и ЭСДО хорошо коррелируют между собой, доказывая образование высокодисперсной шпинели во всех катализаторах независимо от содержания меди, а также образование

высокодисперсных оксидов меди и цинка в катализаторах с высоким содержанием меди.

При содержании цинка, близком к его содержанию в стехиометрической шпинели  $ZnAl_2O_4$  (~35 мас.%), кристаллизация фазы оксида цинка зависит от содержания меди в катализаторе. При низком содержании меди (до 10 мас.%) формирования оксида цинка не происходит, и все катионы  $Zn(II)$  стабилизированы в структуре шпинели, а при повышении содержания меди до 25 и 45 мас.% фаза  $ZnO$  формируется. Последнее хорошо согласуется с литературными данными [126-128] о большем сродстве катионов  $Cu(II)$  к стабилизации в тетраэдрических позициях алюмооксидной шпинели по сравнению с катионами  $Zn(II)$ . Различие в электронной структуре  $CuZnAlO$  катализаторов отражается на их окислительно-восстановительных свойствах.

Окислительно-восстановительные свойства  $CuZnAlO$  катализаторов, а также образцов сравнения  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $ZnAl_2O_4$  и  $CuAl_2O_4$  представлены на Рисунках 3.8 в виде кривых ТПВ- $H_2$ .

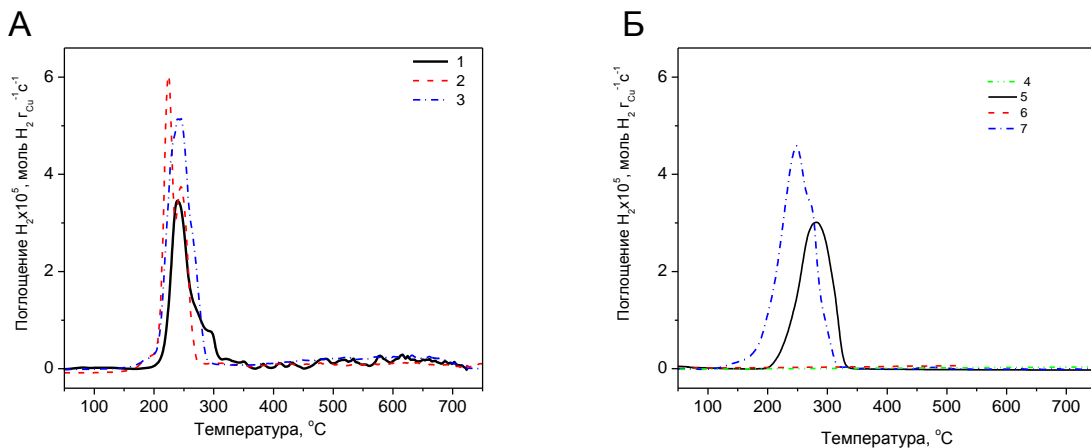


Рисунок 3.8 – Кривые ТПВ- $H_2$  для  $CuZnAlO$  катализаторов с различным содержанием меди 10 (1), 25 (2) и 45 мас.% (3) и образцов сравнения  $ZnO$  (4),  $CuO$  (5),  $ZnAl_2O_4$  (6) и  $CuAl_2O_4$  (7).



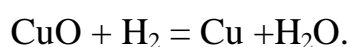
Окристаллизованный оксид меди восстанавливается в одну стадию с максимумом поглощения водорода при температуре 285°C, что хорошо согласуется с известными литературными данными [129, 130]. В отличие от общего представления о высокотемпературном восстановлении окристаллизованной шпинели  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  [127], высокодисперсная шпинель  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  восстанавливается водородом при достаточно низких температурах, а именно, при температурах, близких к температурам восстановления окристаллизованного  $\text{CuO}$  [129]. В нашем случае восстановление  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  характеризуется двумя плохо разрешенными пиками с максимумами при 245 и 270°C. Образцы  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  шпинели и  $\text{ZnO}$  не восстанавливаются водородом вплоть до 800°C (Рисунок 3.8Б).

Согласно данным ТПВ- $\text{H}_2$  не зависимо от содержания меди  $\text{CuZnAlO}$  катализаторы начинают восстанавливаться при 200°C. Их полное восстановление завершается до 330°C и характеризуется соотношением  $\text{H}_2/\text{Cu} = 0.85-1.05$  (Таблица 3.1), что указывает на состояние  $\text{Cu(II)}$  в катализаторах.

Образец 10CuZnAlO катализатора восстанавливается водородом в интервале температур от 200 до 330°C, причем профиль поглощения водорода можно разложить на три пика с максимумами при 240, 270 и 290°C (Рисунок 3.8А). Два первых максимума соответствуют восстановлению высокодисперсной шпинельной структуры, содержащей катионы  $\text{Cu(II)}$ . Шпинель  $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  является преобладающим состоянием меди в 10CuZnAlO катализаторе и восстанавливается в соответствии с реакцией



Пик при 290°C указывает на присутствие частиц  $\text{CuO}$ , которые восстанавливаются



При увеличении содержания меди с 10 до 25 и 45 мас.% в  $\text{CuZnAlO}$  катализаторе наблюдается некоторое улучшение его способности к

восстановлению, в частности, полное восстановление CuZnAlO катализатора завершается до 270 и 300°C соответственно.

Для 25CuZnAlO катализатора характерны два пика поглощения водорода с максимумами при 225 и 245°C. При этом, по-видимому, первый пик соответствует восстановлению высокодисперсных частиц CuO, а второй – окристаллизованной шпинели состава (Cu, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Отметим, что содержание катионов меди в составе шпинели больше, чем в образце 10CuZnAlO. Сдвиг максимума поглощения водорода для окристаллизованных частиц CuO в область более низких температур (с 285 до 225°C) связан с формированием высокодисперсных частиц оксида меди и уменьшением взаимодействия частиц CuO со шпинелью и оксидом цинка в катализаторе 25CuZnAlO.

Последующее увеличение содержания меди с 25 до 45 мас.% приводит к смещению максимума пика поглощения водорода, соответствующего восстановлению CuO, в область более высоких температур (с 225 до 250°C). Сдвиг пика, вероятно, связан с укрупнением размера частиц CuO. Следует отметить, что в катализаторах с высоким содержанием меди 45CuZnAlO катионы Cu(II), входящие в состав CuO и шпинели (Cu, Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, восстанавливаются вместе в одном интервале температур.

В отсутствии других реакций конверсия ДБТ, рассчитываемая по выделению SO<sub>2</sub> в газовую фазу, теоретически должны совпадать с эффективностью удаления серы из жидкой фракции модельного топлива. В нашем случае, эти кривые не всегда совпадали (Рисунок 3.1), и периодически наблюдались моменты, когда конверсия образования SO<sub>2</sub> в газовой фазе была то ниже, то выше по сравнению с эффективностью удаления серы из жидкой фазы. Наблюдаемое явление можно объяснить, сделав предположение о протекании сорбционных процессов, приводящих к аккумулярованию серы на поверхности катализатора и их последующему удалению в виде SO<sub>2</sub> после достижения определенного уровня заполнения поверхности. Для подтверждения данной гипотезы отработанные CuZnAlO катализаторы были

изучены на предмет содержания серы и ее фазового состава. Основные текстурные и физико-химические свойства CuZnAlO катализаторов с разным содержанием меди после окислительной каталитической очистки были представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства CuZnAlO катализаторов с различным содержанием меди после окислительной каталитической очистки ДБТ растворенного в толуоле.

#	Обозначение катализатора	Фазовый состав	Текстурные характеристики		CHS анализ, мас. %			
			$S_{уд}^*$ м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}^*$ см <sup>3</sup> /г	C	H	S	C/H
1	10CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a=8.105Å* Cu <sub>2</sub> O (5–567), H <sub>49,5</sub> =15 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 60	40	0.1	12.10	0.38	1.70	2.7
2	25CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a=7.958Å* Cu <sub>2</sub> O (34–1354), H <sub>49,5</sub> =60 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 50	16	0.04	8.09	0.38	1.54	1.8
3	45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a=7.964Å* Cu <sub>2</sub> O (34–1354), H <sub>49,5</sub> =20 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 940 ZnO (36–1451)	47	0.14	5.15	0.43	1.85	1.0

\* Высокодисперсная фаза со структурой шпинели

Исследование отработанных катализаторов методом СЭМ обнаружило присутствие серы. Картирование поверхности отработанного 45CuZnAlO катализатора по элементам цинк, кислород, алюминий, сера и медь представлено на рисунке 3.9.

Согласно результатам картирования все элементы равномерно распределены по поверхности 45CuZnAlO катализатора. Однако элементный анализ отдельных участков отработанного образца (Таблица 3.3) позволил выявить обогащение поверхности серой и медью. Так, на поверхности катализатора концентрация серы и меди в 3.5-5 раза выше, чем в его объеме. В то же время для кислорода и алюминия наблюдаются противоположные тенденции. Концентрация кислорода и алюминия увеличивается в 14 и 12 раз соответственно при переходе от поверхности вглубь катализатора. Стоит отметить, что для цинка данных закономерностей не наблюдается. Можно предполагать, что сера сорбируется на поверхности катализатора

преимущественно в виде сульфидов/полисульфидов металла. Однако схожие между собой карты распределения серы и кислорода могут свидетельствовать также об образовании сульфатов металла на поверхности катализатора.

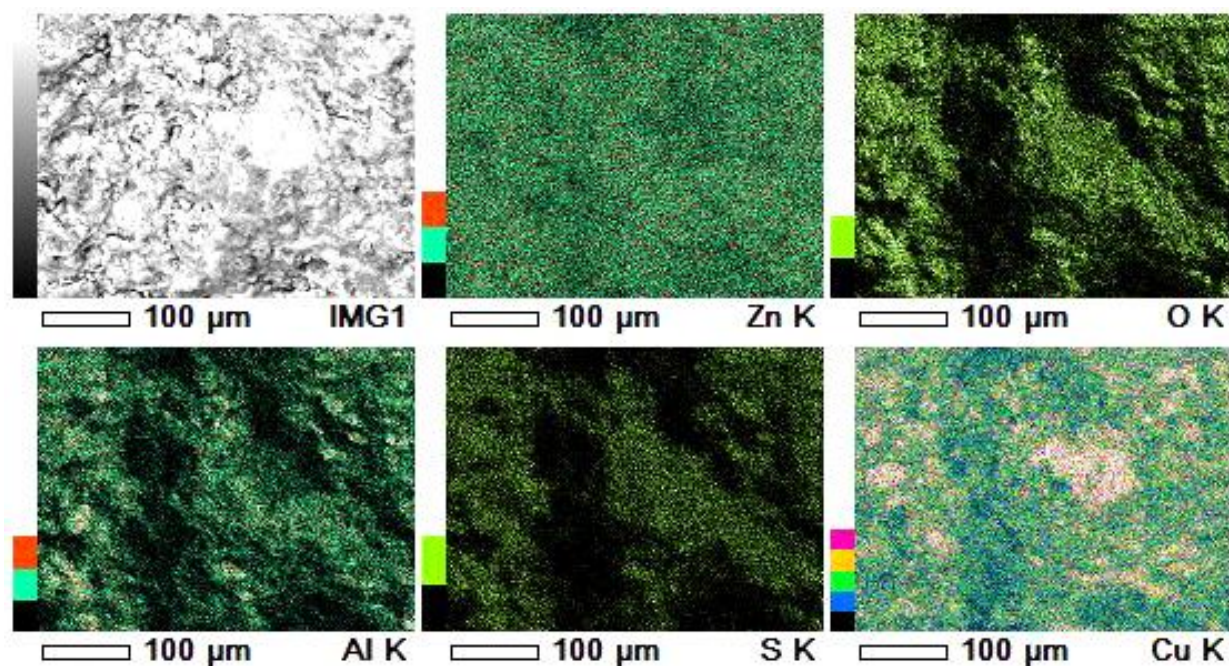


Рисунок 3.9 – Картирование поверхности отработанного  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора по элементам цинк, кислород, алюминий, сера и медь.

Данные РФА для  $\text{CuZnAlO}$  после окислительной каталитической очистки от ДБТ указывали на частичное восстановление катионов  $\text{Cu(II)}$  в шпинели  $(\text{Cu, Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  и частицах  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}^0$ , но серосодержащие фазы не были обнаружены. Максимальное количество фазы  $\text{Cu}^0$  зафиксировали в  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе. Согласно данным CHNS-анализа (Таблица 3.2), отработанные образцы содержали серу и углерод. Количество серы практически не зависело от содержания меди в катализаторе, изменяясь в пределах от 1.5 до 1.8 мас.%. Содержание углерода уменьшалось от 12 до 5 мас.% с увеличением содержания меди в катализаторе и коррелировало с образованием бензилтолуола и других сконденсированных продуктов реакции поликонденсации толуола. Уменьшение соотношения  $C/H$  с

увеличением содержания меди в катализаторе подтверждает предположение о снижении скорости реакции поликонденсации толуола на катализаторе с высоким содержанием меди.

Таблица 3.3 – Распределение элементов по поверхности и в объеме отработанного 45CuZnAlO катализатора.

Участок	Элементы, мас.%				
	O	Al	S	Cu	Zn
Поверхность 45CuZnAlO катализатора	2.68	1.71	14.34	68.62	7.55
	2.12	1.17	14.04	71.17	3.53
Объем 45CuZnAlO катализатора	29.10	12.89	3.32	19.20	6.56
	25.94	12.31	3.85	20.60	7.55

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

В главе 3 было показано, что окислительная очистка углеводородного топлива может осуществляться путем окисления кислородом сернистых соединений на CuZnAlO катализаторах при температурах 350-430°C и расчетном мольном соотношении  $O_2/S=120$  в исходной реакционной смеси. Окислительная каталитическая очистка протекает через адсорбцию серы на поверхности катализатора с последующим образованием  $SO_2$  в газовую фазу. Определено, что содержание меди в CuZnAlO катализаторах влияет на его физико-химические, окислительно-восстановительные и каталитические свойства.

Катализатор, содержащий 10 мас.% меди, в составе рентгеноаморфной фазы, еще не обладает активностью в окислительной каталитической очистке модельной смеси от ДБТ в толуоле в диапазоне температур от 250 до 430°C. Повышение содержания меди в катализаторе до 25 и 45 мас.% приводит к кристаллизации высокодисперсных частиц CuO и ZnO размером до 25 нм и к появлению активности в окислительной каталитической очистке модельной смеси от ДБТ в толуола. Катализаторы с 25 и 45 мас.% меди при температурах выше 350°C обеспечивают 40-45% удаление серы из толуола,

причем часть серы удаляется в виде  $\text{SO}_2$ , а часть адсорбируется на поверхности катализатора в виде сульфидов/полисульфидов и сульфатов металлов.

Соединение ДБТ, введение в толуол в количестве 0.1 мас.% на серу, приводит к слабому ингибированию глубокого окисления толуола не зависимо от содержания меди в  $\text{CuZnAlO}$  катализаторах.

Увеличение содержания меди в катализаторах способствует снижению скорости образования продуктов углеводородной поликонденсации и их накопления на поверхности катализатора и как следствие к увеличению времени работы катализатора.

Таким образом,  $45\text{CuZnAlO}$  катализатор обеспечивает окислительное удаление ДБТ в виде  $\text{SO}_2$  из толуола, однако его эффективность снижается из-за протекания реакций поликонденсации углеводородов. Регулирование кислотных свойств поверхности катализатора путем введения модифицирующих компонентов может снизить дезактивации катализатора продуктами побочных реакций.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ОТ ТИОФЕНА, ДБТ И ДМДБТ НА $\text{CuZnAlO}$ КАТАЛИЗАТОРЕ МОДИФИЦИРОВАННОМ АНИОННЫМИ И КАТИОННЫМИ ДОБАВКАМИ

### 4.1 Влияние анионных и катионных добавок в $45\text{CuZnAlO}$ катализатор на селективность окислительной каталитической очистки от сернистых соединений

Для оптимизации физико-химических, окислительно-восстановительных и каталитических свойств  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора было проведено его модифицирование катионными добавками  $\text{Mg}^{2+}$  (3.2 мас.%),  $\text{Ca}^{2+}$  (3.2 мас.%) и анионными добавками  $\text{PO}_4^{3-}$  (0.3 мас.%),  $\text{VO}_2^-$  (1.0 мас.%),  $\text{WO}_4^{2-}$  (2.0 мас.%) и  $\text{MoO}_4^{2-}$  (3.6 мас.%). Основные текстурные, физико-химические и каталитические свойства катализаторов, после модифицирования анионными и катионными добавками представлены в Таблице 4.1. Их свойства после окислительной очистки представлены в Таблице 4.2.

Основными продуктами окислительной очистки от ДБТ на модифицированных катализаторах были  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе и жидкое топливо схожее по составу с полученным на  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе, рассматриваемом в Главе 3.2.

Результаты окислительной каталитической очистки от ДБТ на  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе, модифицированном различными анионными и катионными добавками, в виде температурных зависимостей образования  $\text{SO}_2$  из ДБТ и эффективности удаления серы из толуола представлены на Рисунках 4.1 и 4.2. Для сравнения на рисунках приведена активность немодифицированного  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора.

Таблица 4.1 – Основные физико-химические, окислительно-восстановительные и каталитические свойства 45CuZnAlO катализатора модифицированного анионными и катионными добавками

№	Обозначение катализатора	Фазовый состав	Текстульные характеристики		Результаты ТПВ-Н <sub>2</sub> ***		Активность катализаторов при 400°C	
			S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	T <sub>max</sub> <sup>H</sup> , °C	H <sub>2</sub> /Cu	Образование SO <sub>2</sub> , %	Удаление серы, %
1	Mg <sup>2+</sup> / 45CuZnAlO	(Cu, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a = 7.995 Å CuO	79	0.23	255	1.01	32.6	32
2	Ca <sup>2+</sup> / 45CuZnAlO	(Cu, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a = 7.995 Å CuO	69	0.26	215, 265	0.97	31.6	35
3	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a = 7.998 Å CuO	62	0.21	265, 282	1.02	39.7	42.2
4	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a = 7.998 Å CuO	39	0.14	260	1.00	42.6	49.8
5	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a = 7.896 Å CuO, CuWO <sub>4-x</sub> **	53	0.29	290	1.06	46.2	40.1
6	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a = 7.998 Å CuO	82	0.33	235	1.25	50.7	50.9
7	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a = 7.896 Å CuO, MoO <sub>3</sub> **	38	0.16	290, 320	1.29	30.7	60

\* Высокодисперсная фаза со структурой шпинели.

\*\* Следовые количества, определение параметра решетки осложнено наложением рефлексов CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\*\* Температура максимума восстановления водорода и соотношение количества поглощенного водорода к 1 г меди в катализаторе.

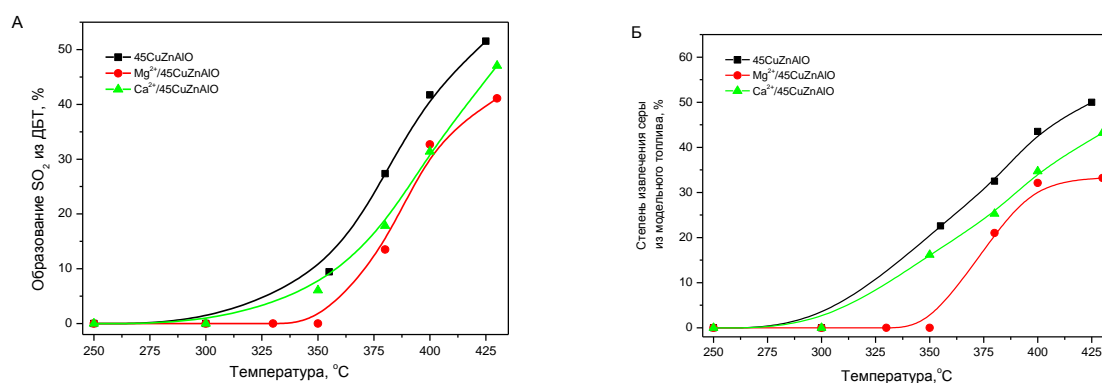


Рисунок 4.1 – Образование SO<sub>2</sub> из ДБТ (А) и степень извлечения серы из модельного топлива (Б) в окислительной каталитической очистке модельного топлива на 45CuZnAlO катализаторе модифицированным катионами Mg<sup>2+</sup> (3.2 мас.%), Ca<sup>2+</sup> (3.2 мас.%).



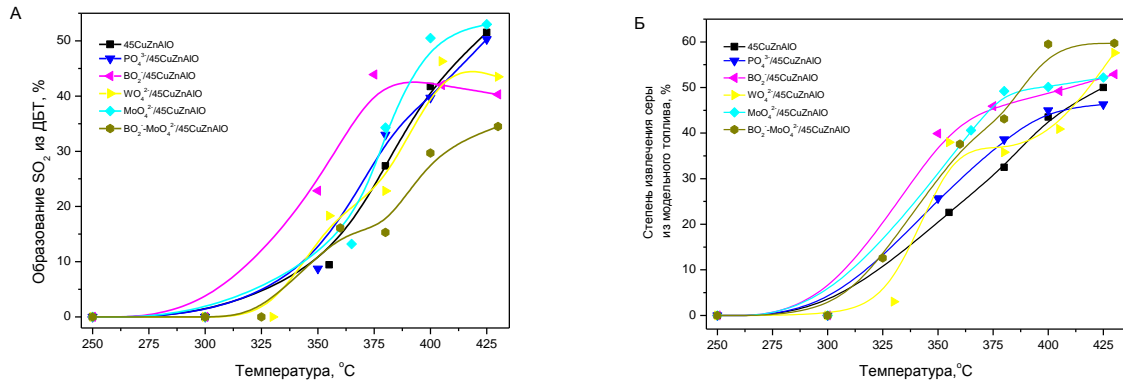


Рисунок 4.2 – Образование SO<sub>2</sub> из ДБТ (А) и степень извлечения серы из модельного топлива (Б) в окислительной каталитической очистке модельного топлива на 45CuZnAlO катализаторе модифицированным анионами PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (0.3 мас.%), BO<sub>2</sub><sup>-</sup> (1.0 мас.%), MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3.6 мас.%), WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2.0 мас.%) и совместно ионами BO<sub>2</sub><sup>-</sup>(1.0 мас.%)–MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(3.6 мас.%).

Таблица 4.2 – Физико-химические свойства катализаторов модифицированных анионными и катионными добавками после окислительной каталитической очистки раствора ДБТ в толуоле.

#	Обозначение катализатора	Фазовый состав	Текстуальные характеристики		CHS анализ, мас. %			
			S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>г</sub> , см <sup>3</sup> /г	C	H	S	C/H
1	Mg <sup>2+</sup> / 45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a=8.105Å Cu <sub>2</sub> O (34–1354), H <sub>49,5</sub> =170 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 90	34	0.09	11.5	0.42	2.13	2.3
2	Ca <sup>2+</sup> / 45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, Cu <sub>2</sub> O(34–1354), H <sub>49,5</sub> =100 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 80	44	0.16	8.57	0.40	2.71	1.8
3	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a=8.083Å Cu <sub>2</sub> O (34–1354), H <sub>49,5</sub> =80 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 170	40	0.18	7.95	0.46	1.34	1.4
4	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a=8.080Å Cu <sub>2</sub> O (34–1354), H <sub>49,5</sub> =40 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 360	11	0.05	6.01	0.42	1.13	1.2
5	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a=8.074Å Cu <sub>2</sub> O (5–567), H <sub>49,5</sub> =135 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 20	41	0.15	7.97	0.35	1.46	1.9
6	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a=8.105Å Cu <sub>2</sub> O (34–1354), H <sub>49,5</sub> =60 Cu <sup>0</sup> (4–836), H <sub>50,7</sub> = 215	51	0.19	7.49	0.48	1.64	1.3
7	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / 45CuZnAlO	(Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, a=8.095Å Cu <sub>2</sub> O (34–1354), H <sub>49,5</sub> =160	31	0.14	3.90	0.42	1.96	0.8

\* Высокодисперсная фаза со структурой шпинели

Вне зависимости от природы модифицирующей добавки CuZnAlO катализаторы проявляют активность в окислении ДБТ при температурах выше 325°C. Введение катионов щелочноземельных металлов ( $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ) в качестве модифицирующей добавки приводит к снижению каталитической активности как в образовании  $SO_2$ , так и в удалении ДБТ из жидких продуктов реакции. CHNS-анализ образцов модифицированных  $Mg^{2+}$  или  $Ca^{2+}$  выявил высокое содержание углерода (11.5 и 8.57 мас.%, соответственно) и серы (2.13 и 2.71 мас.%, соответственно) на катализаторах.

При модифицировании CuZnAlO катализатора добавками кислотного характера активность окисления ДБТ зависит от вводимого компонента. Так, при модифицировании  $PO_4^{3-}$  и  $WO_4^{2-}$  активность CuZnAlO катализатора практически не изменяется, в то время как при допировании  $VO_2^-$  при температурах 350-400°C наблюдается увеличение каталитической активности: в среднем на 10-15% в образовании  $SO_2$  и на 10% в удалении серы из жидких продуктов реакции.

Данные CHNS-анализа для  $PO_4^{3-}$ ,  $WO_4^{2-}$  и  $VO_2^-$  модифицированных катализаторов показывают уменьшение содержания серы в отработанных образцах (1.3, 1.5 и 1.2 мас.%, соответственно) по сравнению с немодифицированным 45CuZnAlO катализатором. При модифицировании анионом  $VO_2^-$  фиксируется высокое накопление углерода (7.97 мас.%) на катализаторе в процессе окислительной каталитической очистки от ДБТ. Введение  $MoO_4^{2-}$  в CuZnAlO катализатор приводит к увеличению эффективности удаления серы из толуола в среднем на 5-10% при температурах 350-400°C. Содержание углерода (7.49 мас.%) и серы (1.64 мас.%) в отработанном  $MoO_4^{2-}$ -модифицированном образце близко к их содержанию в отработанном немодифицированном 45CuZnAlO катализаторе.

Совместное введение анионов  $VO_2^-$  и  $MoO_4^{2-}$ , как оказывающих наиболее сильный индивидуальный эффект на каталитические свойства 45CuZnAlO катализатора, не привело к значимому увеличению образования  $SO_2$  в газовой фазе, однако удаление ДБТ из толуола увеличивалось на 15%

при температурах 400-430 °С. Этот эффект связан с увеличением сорбционной емкости катализатора, на что указывает увеличение содержания серы в отработанном катализаторе по сравнению с немодифицированным 45CuZnAlO катализатором. Результаты CHNS-анализа показывают, что совместное введение добавок  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  позволяет снизить накопление углерода на катализаторе практически вдвое (до 3.90 мас.%) вместо 6.0÷7.5 мас.% в катализаторах с добавками только  $\text{VO}_2^-$  или  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

По данным РФА, все модифицированные CuZnAlO катализаторы содержат высокодисперсную (Cu,Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> шпинель и окристаллизованный оксид CuO в качестве основных фаз. Введение  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  анионов приводит также к формированию фаз  $\text{CuWO}_{4-x}$  и  $\text{MoO}_3$  соответственно в следовых количествах. В случае модифицирования остальными добавками формирование окристаллизованных фаз, содержащих модифицирующие добавки, не выявлено.

Формирование высокодисперсного оксида  $\text{MoO}_3$  приводит к увеличению удельной поверхности и объема пор 45CuZnAlO катализатора. Введение  $\text{VO}_2^-$  напротив снижет удельную поверхность. Модифицирование остальными анионными добавками оказывает слабое влияние на текстурные характеристики. Катионные добавки  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  способствуют повышению удельной поверхности и объема пор, что вероятно связано со стабилизацией Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\gamma$ -модификации [131].

Окислительно-восстановительные свойства 45CuZnAlO катализатора модифицированного анионными и катионными добавками представлены на Рисунке 4.3 в виде зависимости поглощения водорода от температуры, на рисунке 4.3 представлена также кривая поглощения водорода для 45CuZnAlO катализатора, описанная в Главе 3.3.

Введение модифицирующих добавок обычно оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства Cu-оксидных катализаторов. Это связано с тем, что добавки изменяют взаимодействие CuO с материалом носителя. Так, введение добавок модифицирующих оксидов, имеющих

большее сродство к взаимодействию с носителем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), чем катион  $\text{Cu(II)}$ , приводит к ослаблению взаимодействия  $\text{CuO}$  с носителем, например как это наблюдается при модифицировании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидами La, Mg [132] и снижению температуры восстановления  $\text{CuO}$ . Введение модифицирующих добавок образующих с  $\text{CuO}$  новые фазы –  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , либо твердый раствор, может приводить как к улучшению, так и к ухудшению способности к восстановлению в водороде, что зависит от окислительно-восстановительных свойств новой фазы, как например в случае  $\text{CeO}_2$  [133, 134] и  $\text{ZrO}_2$  [135, 136].

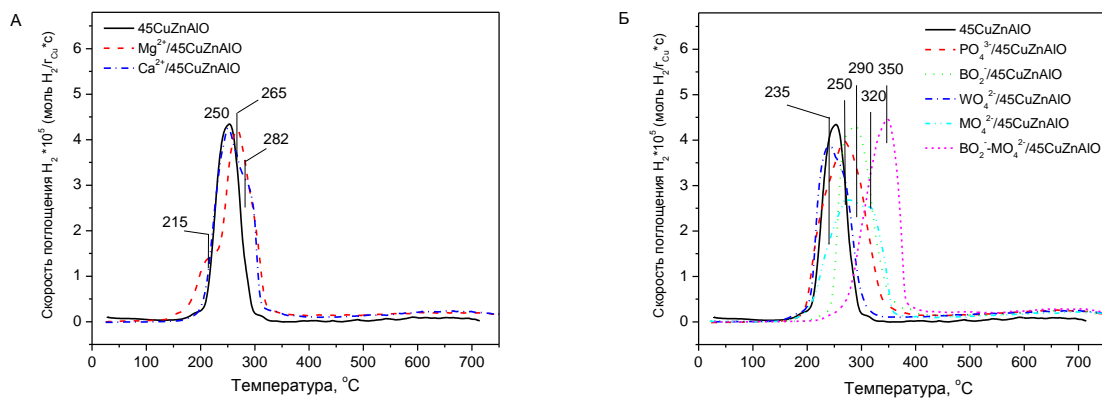


Рисунок 4.3 – Кривые ТПВ- $\text{H}_2$  для 45CuZnAlO катализатора и для катализаторов модифицированных катионными (А) и анионными (Б) добавками.

Согласно данным ТПВ- $\text{H}_2$ , полное восстановление  $\text{CuO}$  в модифицированных 45CuZnAlO катализаторах происходит в температурном интервале  $150\text{-}400^\circ\text{C}$  и зависит от природы модифицирующей добавки. Температурный интервал полного восстановления модифицированных катализаторов шире интервала восстановления 45CuZnAlO катализатора. Наблюдаемое для модифицированных катализаторов соотношение  $\text{H}_2/\text{Cu}$  несколько выше, чем для немодифицированного катализатора и в зависимости от природы добавки составляет 1.06-1.29. Повышение соотношения  $\text{H}_2/\text{Cu}$  выше стехиометрического значения для  $\text{CuO}$  ( $\text{H}_2/\text{Cu}=1$ ) может быть обусловлено восстановлением модифицирующего компонента, протекающим в том же температурном интервале.

Модифицирование 45CuZnAlO катализатора добавками  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к формированию двух типов частиц, содержащих катионы Cu(II), которые несколько различаются температурой восстановления. Так, для  $\text{Mg}^{2+}$  содержащего образца, медь-оксидные частицы восстанавливаются при 215 и 265 °С, а для  $\text{Ca}^{2+}$  модифицированного образца при 250 и 282 °С. Учитывая температуры восстановления массивных частиц CuO и  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , можно предположить, что в  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  модифицированных катализаторах катионы меди входят в состав шпинели  $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  и грубодисперсных частиц CuO, восстанавливающихся при температурах 250-265 и 280 °С, соответственно. Помимо них в  $\text{Mg}^{2+}$  модифицированном катализаторе присутствуют катионы меди в составе высокодисперсных частиц CuO, имеющих сильное взаимодействие с носителем, эти частицы CuO восстанавливаются при более низких температурах – 218 °С [134-138].

Модифицирующие добавки кислотного характера оказывают различное влияние на окислительно-восстановительные свойства катализатора. Добавки  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{VO}_2^-$ , которые могут взаимодействовать с OH-группами CuZnAlO катализатора, приводят к ухудшению способности к восстановлению медь-содержащих частиц. В результате модифицирования ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{VO}_2^-$  катализатор восстанавливается в интервале температур 200-350 и 250-350 °С соответственно. Этот температурный интервал несколько шире, чем тот, который наблюдался для 45CuZnAlO катализатора (200-300 °С). Расширение температурного интервала в высокотемпературную область указывает на формирование более грубодисперсных частиц CuO вследствие уменьшения числа поверхностных центров в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые могут взаимодействовать с катионами меди(II).

Введение модифицирующей добавки  $\text{WO}_4^{2-}$  не приводило к изменению восстановительных свойств 45CuZnAlO катализатора, добавление  $\text{MoO}_4^{2-}$  способствовало смещению максимумов восстановления с 250 до 290-320 °С. Кроме того, для  $\text{WO}_4^{2-}$  содержащего образца наблюдается соотношение  $\text{H}_2/\text{Cu}$  близкое к стехиометрическому значению для Cu(II) ( $\text{H}_2/\text{Cu}=1$ ), а для

$\text{MoO}_4^{2-}$  его величина несколько выше ( $\text{H}_2/\text{Cu}=1.27$ ). Анализируя данные ТПВ- $\text{H}_2$  можно предположить, что пик в области 200-350°C на кривых ТПВ- $\text{H}_2$   $\text{MoO}_4^{2-}$  модифицированного катализатора является суперпозицией поглощения водорода на восстановление катионов  $\text{Cu(II)}$  в составе шпинели (250-275°C), грубодисперсного  $\text{CuO}$  (270-290°C) до металлических частиц меди и восстановления высокодисперсных частиц  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$  (310-320°C).

Последнее предположение хорошо согласуется с данными ТПВ- $\text{H}_2$  для катализатора, содержащего двойную модифицирующую добавку –  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ , оба компонента могут взаимодействовать с поверхностными группами оксида алюминия. Это приводит к затруднению восстановления частиц  $\text{CuO}$  и смещению максимума поглощения водорода в более высокотемпературную область – с 250 до 310÷350°C.

Таким образом, введение модифицирующих добавок оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства  $\text{CuZnAlO}$  катализатора, наиболее характерное для ионов  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Изменение окислительно-восстановительных свойств катализаторов оказывает влияние на его каталитические свойства в окислительной очистке от сернистых соединений, протекающих в слабовосстановительных условиях.

Катализатор, модифицированный совместно добавками  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  выбран для дальнейших исследований как наиболее активный в процессе окислительной каталитической очистки от сернистых соединений.

*Исследование методом ИК спектроскопии кислотных свойств  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора и  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора модифицированного соединениями  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$*

На Рисунке 4.4 приведены ИК-спектры  $\text{CO}$ , адсорбированного на  $45\text{CuZnAlO}$ ,  $\text{VO}_2^-/45\text{CuZnAlO}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  и  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторах, зарегистрированные при разной температуре, а следовательно при различном покрытии поверхности катализатора молекулами  $\text{CO}$ .

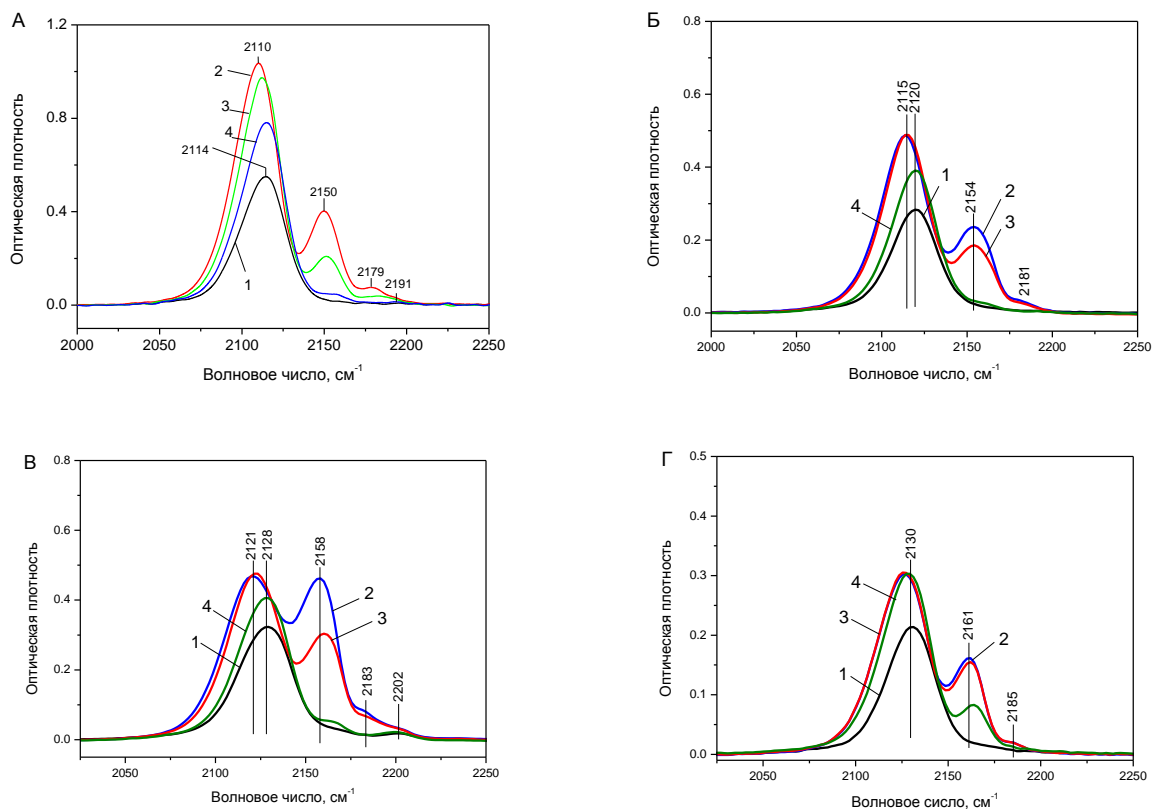


Рисунок 4.4 ИК-спектры адсорбированного СО на поверхности 45CuZnAlO (А), VO<sub>2</sub>⁻/45CuZnAlO (Б), MoO<sub>4</sub>²⁻/45CuZnAlO (В) и VO<sub>2</sub>⁻-MoO<sub>4</sub>²⁻/45CuZnAlO (Г) катализатора: 1 – адсорбция 1.5 Торр СО при комнатной температуре; 2 – температура жидкого азота; 3 – спектр, записанный при промежуточной температуре; 4 – нагрев образца до комнатной температуры.

В соответствии с литературными данными, адсорбция СО на катионах Cu(II) не наблюдается, однако при низких температурах, может наблюдаться полоса поглощения при 2180-2190 см<sup>-1</sup> [139], соответствующая комплексам СО с Cu<sup>2+</sup> ионами с неполной координацией [139-141]. Центры такого типа обычно наблюдаются в массивных образцах CuO после тепловой вакуумной обработки при 623К, из-за потери кислорода в близко расположенных смежных дефектах [139]. Однако, полоса 2180-2190 см<sup>-1</sup> отсутствует даже при температуре адсорбции 163К в образцах CuO, предварительно обработанных в кислороде, потому что в этом случае Cu<sup>2+</sup> ионы имеют плоско-квадратную координацию типичную для идеальной структуры

координационно насыщенного CuO [139]. В нанесенном катализаторе CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полосу 2190 см<sup>-1</sup> также относят к изолированным или слабосвязанным ионам Cu<sup>2+</sup> [139]. Полоса при 2180-2190 см<sup>-1</sup>, наблюдаемая при уменьшении температуры или при увеличении давления CO, может быть также отнесена к другим Льюисовским кислотным центрам (ЛКЦ) Al<sup>3+</sup> (2190 см<sup>-1</sup>) и Zn<sup>2+</sup> (2187, 2190 см<sup>-1</sup>) [142]. Принимая во внимание то, что катализаторы содержат медь и другие металлы: Zn и Al, достоверная интерпретация этой полосы может быть затруднена.

При анализе полос 2155-2160 см<sup>-1</sup> следует учесть, что в этой области может присутствовать полоса поглощения, отнесённая к гидроксильной группе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответствующая колебаниям водородно-связанного CO, адсорбированного на Бренстедовских кислотных центрах (БКЦ). Как правило, появление полосы водородной связи связанного CO сопровождается смещением полосы поглощения гидроксильной группы при 3665-3780 см<sup>-1</sup> в сторону низких частот (3560-3600 см<sup>-1</sup>) из-за возмущения гидроксильных групп адсорбированным CO. Обработка в восстановительной среде (водородом) Cu-содержащих катализаторов при повышенных температурах, приводит к восстановлению Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup> до Cu<sup>0</sup>, и к появлению полосы поглощения в области 2080-2110 см<sup>-1</sup> [141]. Интенсивность этой полосы уменьшается после последующей кислородной адсорбции [139]. При адсорбции CO на катализаторе Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутом восстановительной обработке в мягких условиях, появляются широкие полосы поглощения, при 2120-2140 см<sup>-1</sup>, относящиеся к устойчивому комплексу CO с Cu<sup>+</sup> ионами [139, 140, 143], расположенными на поверхности кристаллитов CuO [139, 141].

Для 45CuZnAlO катализатора полоса при 2135-2140 см<sup>-1</sup>, которая отвечает колебаниям CO в комплексе с Cu<sup>+</sup>/CuO, наблюдалась при температурах 298К и 77К (рисунок 4.4А) [143]. Полоса не исчезала после удаления CO из газовой фазы, что является свидетельством образования устойчивого комплекса. Согласно данным ИКС, 45CuZnAlO катализатор



легко восстанавливается до  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^0$ . Это хорошо согласуется с данными ТПВ-Н<sub>2</sub> обсуждаемыми в Главе 3. Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , наблюдаемые как ЛКЦ в области 2180-2190  $\text{cm}^{-1}$ , находятся в составе оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и/или  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . После предварительной обработки в вакууме при 400 °С в течение 4 часов катализатор содержит различные гидроксильные группы. В спектре наблюдались полосы 3670, 3702, 3723 и 3740  $\text{cm}^{-1}$ . В области О-Н валентных колебаний при адсорбции СО наблюдалось смещение колебаний гидроксильных групп от 3702-3723  $\text{cm}^{-1}$  в область низких частот. Величина смещения составила 90-100  $\text{cm}^{-1}$ . Это смещение объясняется образованием водородной связи между гидроксильной группой и СО, адсорбированным на ней. Данное смещение обычно указывает на кислотный характер данных гидроксильных групп. И хотя сила наблюдаемых кислотных центров 3702-3723  $\text{cm}^{-1}$  на поверхности катализатора была не велика – 1370-1390 кДж/моль, наличие кислотных ОН-групп на поверхности катализатора может приводить к коксованию поверхности катализатора углеводородными продуктами.

Для образцов оксида алюминия, модифицированных бором, который преимущественно вводят пропиткой водным раствором борной кислоты, обнаружено образование кристаллического бората алюминия ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9/2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ) при содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  более 5 мас.% и температуре прокаливания 800 °С [144]. В то время как при температурах прокаливания до 500 °С, образования фаз отличных от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обычно не наблюдается [145-147]. Это обусловлено сильным взаимодействием бора с носителем [149], что согласуется с нашими РФА данными для  $\text{VO}_2^-/45\text{CuZnAlO}$  катализатора. Отметим, что в литературе отмечается взаимодействие борной кислоты с  $\text{ZnO}$  при температурах 95 °С [148] и с  $\text{CuO}$  при 1200 °С [149], результатом такого взаимодействия является образование бората цинка ( $2\text{ZnO}\text{-}3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3.5\text{H}_2\text{O}$ ) [148]. Данные о влиянии добавок бора на кислотные свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достаточно противоречивы, что, вероятно, связано с различиями в способе приготовления модифицированного оксида алюминия и природе исходного сырья. Например, добавление 1 или 10 мас.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к покрытию

всех Al-O-H центров ( $3765 \text{ см}^{-1}$ ) и слабых ЛКЦ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оставляя только сильные ЛКЦ на поверхности катализатора. Наличие сильных ЛКЦ может приводить к быстрому накоплению углерода на катализаторе [144]. Сообщается, что образование слабых ЛКЦ и O-H групп за счёт 5 мас.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  значительно облегчает устранение углерода и улучшает стабильность промотированного Ni катализатора [150]. Однако, в работах [145, 146] сделано другое заключение о влиянии бора на кислотность оксида алюминия. Так, увеличение количества введённого бора от 0.5 до 1.3 мас.% приводило к формированию кислотных центров средней силы путём покрытия сильных кислотных центров оксида алюминия [147]. В то время как введение 1.7 мас.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводило к формированию слабых кислотных центров [144]. Резкое уменьшение ЛКЦ наблюдалось при увеличении концентрации бора выше 1.8 мас.% [157]. Дальнейшее увеличение количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводило к образованию на поверхности катализатора большого ряда слабых кислотных центров через образование большего количества агломератов бората алюминия [146]. Исследование  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  носителей показало, что борная кислота реагирует с поверхностными Al-OH группами, образуя слой оксида бора, стабилизируемый через Al-O-B мостики и характеризуемый относительно широкой полосой в области  $3580 \text{ см}^{-1}$ , которая может соответствовать водородно-связанным гидроксильным группам. При введении 7 мас.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  большинство Al-OH групп исчезали, и наблюдалась лишь полоса, характерная для B-OH групп (область  $3695 \text{ см}^{-1}$ ) [147]. Последняя проявляет только кислотные свойства, поэтому основность оксида алюминия падает с ростом концентрации бора.

Результаты изучения адсорбции CO на  $\text{VO}_2^-/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе представлены на рисунке 4.4Б. Адсорбция CO при комнатной температуре приводит к появлению в спектре интенсивной полосы в области  $2120 \text{ см}^{-1}$ , отнесённой к колебаниям CO на катионах  $\text{Cu}^+$ , расположенных на поверхности частиц CuO. Охлаждение до температуры 77K приводит к сдвигу этой полосы в область  $2115 \text{ см}^{-1}$  и появлению двух полос:  $2154 \text{ см}^{-1}$

(физически адсорбированный СО на гидроксильных группах) и  $2181\text{ см}^{-1}$  (СО на ЛКЦ  $\text{Al}^{3+}$ ).

В соответствии с литературными данными адсорбция СО на частицах Мо должна сопровождаться появлением в спектре полос поглощения в области  $1991\text{ см}^{-1}$  (мостиковые комплексы СО на  $\text{Mo}^0$ ),  $2025\text{ см}^{-1}$  (терминальные комплексы СО на  $\text{Mo}^0$ ),  $2050\text{-}2052\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Mo}^{2+}\text{-CO}$ ) или  $2205\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Mo}^{5+}\text{-CO}$ ) [152]. Однако нами полос СО на адсорбированных Мо-центрах не наблюдалось. Спектры адсорбированного СО на поверхности  $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора представлены на рисунке 4.4В. Единственную полосу поглощения при комнатной температуре наблюдали при  $2128\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса соответствует колебаниям СО, адсорбированного на катионах  $\text{Cu}^+$  на поверхности кристаллитов  $\text{CuO}$  [139, 140, 143]. Катионы  $\text{Cu}^+$ , расположенные на поверхности кристаллитов  $\text{CuO}$  могут образовываться в результате мягкого восстановления в процессе термовакуумной предобработки. Охлаждение образца до температуры жидкого азота приводит к сдвигу полосы  $2128\text{ см}^{-1}$  в область меньших частот (до  $2121\text{ см}^{-1}$ ) благодаря диполь-дипольному взаимодействию, а также к появлению в спектре полосы в области  $2158\text{ см}^{-1}$ , плеча в области  $2183\text{ см}^{-1}$  (СО на  $\text{Al}^{3+}$  центрах) и слабоинтенсивной полосы в области  $2202\text{ см}^{-1}$ , которая может соответствовать СО, адсорбированному на  $\text{Al}^{3+}$  [152] или  $\text{Zn}^{2+}$  [153] центрах.

При комнатной температуре в спектре  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора появляется полоса в области  $2130\text{ см}^{-1}$  (спектр 1). Охлаждение приводит к сдвигу этой полосы в область  $2123\text{ см}^{-1}$  и появлению полос в области  $2159\text{ см}^{-1}$  и  $2183\text{ см}^{-1}$  (спектр 2). Следует отметить, что образец обладал очень низкой пропускаемостью. Несмотря на то, что толщина образца составляла всего  $10\text{-}15\text{ мг/см}^2$ , полная пропускаемость в области  $2000\text{ см}^{-1}$  составляла около 2%. Этот факт не позволил нам наблюдать структуру и различия гидроксильных групп во время адсорбции СО.

Полоса  $2155\text{-}2165\text{ см}^{-1}$  наблюдается только при низких температурах (например, при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сопровождается низкотемпературным сдвигом колебаний гидроксильных групп в области ОН-валентных колебаний ( $3600\text{-}3750\text{ см}^{-1}$ ). Эта полоса может быть отнесена к СО, адсорбированному на БКЦ. Полосы в области  $2177\text{-}2180$  и  $2185\text{-}2190\text{ см}^{-1}$  с интенсивностью, достигающейся при насыщении при температуре  $77\text{K}$ , соответствуют колебаниям СО, адсорбированного на двух типах ЛКЦ  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  в составе  $\text{CuO}$ . Высокодисперсный оксид восстановить труднее, основной продукт его восстановления ионы –  $\text{Cu}^+$ , которые образуют стабильный комплекс с СО, характеризующийся полосой в области  $2110\text{-}2130\text{ см}^{-1}$ , появляющейся при комнатной температуре.

Ранее сообщалось, что в  $\text{VO}_2^- \text{-MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе с помощью РФА анализа фиксировался высокодисперсный твердый раствор со структурой шпинели  $(\text{Cu, Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$  с  $a = 7.896\text{ \AA}$ ,  $\text{CuO}$  ( $5\text{-}661$ ) и в следовых количествах  $\text{MoO}_3$  ( $35\text{-}609$ ). Сопоставление фазового состава при совместном и при отдельном введении модифицирующих добавок в  $45\text{CuZnAlO}$  катализатор позволяет предположить, что соединения молибдена и бора адсорбируются в процессе пропитки и прокаливания на одних центрах поверхности катализатора, таких как ОН-группы с характеристикой п.п.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $3785\text{ см}^{-1}$ ) [144, 147]. Количество этих ОН-центров в  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе достаточно, чтобы связать до  $1\text{ мас.}\%$  бора или до  $5\text{ мас.}\%$  молибдена. Кроме того, в случае индивидуальных добавок бора или молибдена формирование новых фаз методом РФА не фиксировалось. Наблюдаемая закономерность хорошо согласуется с большей кислотностью борной кислоты, что приводит к более быстрой и более прочной адсорбции аниона  $\text{VO}_2^-$  на поверхности катализатора в сравнении с  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ .

Данные по льюисовским кислотным свойствам образцов  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора и  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора модифицированного  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ , представлены в Таблице 4.3. Высокочастотные полосы в области  $2200\text{-}2202\text{ см}^{-1}$  не могут быть точно интерпретированы, поскольку существует

возможность перекрывания полос CO, адсорбированного на  $Al^{3+}$  или  $Zn^{2+}$  с ( $Mo^{5+}$ -CO). Введение как бора, так и молибдена в состав катализатора приводит к увеличению силы ЛКЦ  $Cu^+$ . Полоса поглощения  $2110\text{ см}^{-1}$  в исходном катализаторе смещается в высокочастотную область до  $2120\text{ см}^{-1}$  в случае  $VO_2^-$  и до  $2128\text{ см}^{-1}$  в случае  $MoO_4^{2-}$ . Введение  $VO_2^-$  и  $MoO_4^{2-}$  в состав  $45CuZnAlO$  катализатора приводит к сдвигу полосы  $2110\text{ см}^{-1}$  до  $2130\text{ см}^{-1}$ . Введение  $VO_2^-$  и  $MoO_4^{2-}$  также приводит к некоторому увеличению силы ЛКЦ  $Al^{3+}$ , так как полоса  $2179\text{ см}^{-1}$  смещается в область  $2181$ - $2185\text{ см}^{-1}$ . Уменьшение концентрации ЛКЦ  $Al^{3+}$  в результате введения модифицирующих добавок свидетельствует о том, что во взаимодействии с  $VO_2^-$  с исходным  $45CuZnAlO$  катализатором участвует также льюисовские кислотные центры  $Al^{3+}$  ( $2179$ - $2190\text{ см}^{-1}$ ).

Таблица 4.3 – Данные по льюисовским кислотным свойствам образцов,  $45CuZnAlO$  катализатора и  $45CuZnAlO$  катализатора модифицированного  $VO_2^-$  и  $MoO_4^{2-}$

№	Катализатор	Полоса, $\text{см}^{-1}$	Тип центра	Сила, кДж/моль	Концентрация, мкмоль/г
1	$45CuZnAlO$	2110	$Cu^+$	-	320
2		2150	-ОН	-	-
3		2179	$Al^{3+}$	29	192
4		2191	$Al^{3+}$	35	59
5	$VO_2^-/45CuZnAlO$	2120	$Cu^+$	-	100
6		2154	-ОН	-	-
7		2181	$Al^{3+}$	30	60
8	$MoO_4^{2-}/45CuZnAlO$	2128	$Cu^+$	-	133
9		2158	-ОН	-	-
10		2183	$Al^{3+}$	31	180
11		2202	$Al^{3+}$ ( $Zn^{2+}$ )	-	-
12	$VO_2^- - MoO_4^{2-}/45CuZnAlO$	2130	$Cu^+$	-	70
13		2161	-ОН	-	-
14		2185	$Al^{3+}$	32	24

## 4.2 Влияние структуры сернистого соединения: тиофена, ДБТ и ДМДБТ на эффективность их удаления методом окислительной каталитической очистки на $45\text{CuZnAlO}$ катализаторе модифицированном соединениями $\text{VO}_2^-$ и $\text{MoO}_4^{2-}$

### 4.2.1 Индивидуальное удаление сернистых соединений методом окислительной каталитической очистки из модельной смеси

Установлено, что основными продуктами окислительной очистки модельной смеси на основе толуола от сернистых соединений с различной структурой (тиофен, ДБТ и ДМДБТ) на  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе модифицированном ионами  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$ ) были  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе и жидкое топливо. Температурные зависимости образования  $\text{SO}_2$  из тиофена, ДБТ и ДМДБТ и удаления серы из модельной смеси на основе толуола представлены на Рисунке 4.5.

Из полученных данных следует, что среди изученных сернистых соединений труднее всего поддается окислительному превращению тиофен. Его удаление из толуола начинается при температуре выше  $325^\circ\text{C}$ . Эффективность извлечения медленно увеличивается с повышением температуры и при  $375\text{--}430^\circ\text{C}$  составляет 35-40%. Степень использования кислорода в рассматриваемой области температур близка к 100% (рисунок 4.6Б). Образование  $\text{SO}_2$  из тиофена возрастает с повышением температуры, однако его значительно меньше, чем количество тиофена, подвергшегося превращению. Кроме того, окисление тиофена с выделением диоксида серы не достигает стационарных значений и имеет циклический характер, периодически возрастая (например, при  $430^\circ\text{C}$  до 25%), а затем резко снижаясь (Рисунок 4.7А). На основании этих данных можно предположить, что при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  тиофен адсорбируется на поверхности катализатора, а после возникновения монослойного покрытия сернистое соединение окисляется и удаляется с поверхности в виде  $\text{SO}_2$ .

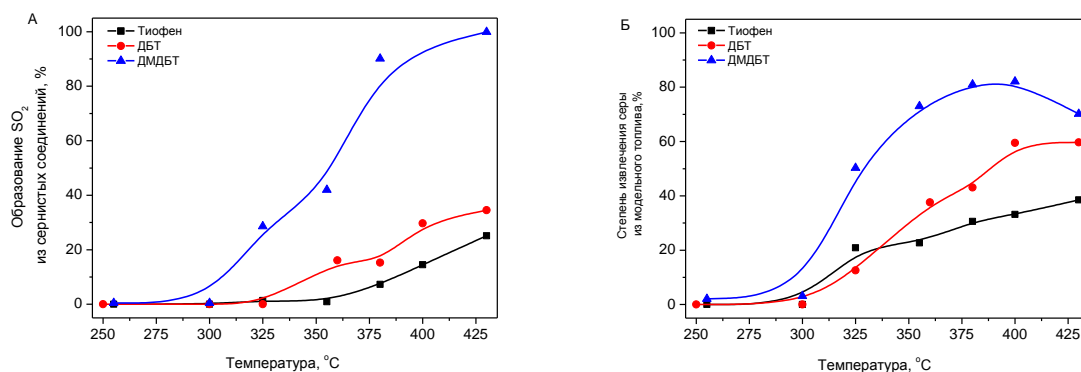


Рисунок 4.5 – Образование  $\text{SO}_2$  из сернистых соединений (А) и степень извлечения серы из модельного топлива (Б) на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе в зависимости от температуры и структуры сернистого соединения: тиофена, ДБТ и ДМДБТ.

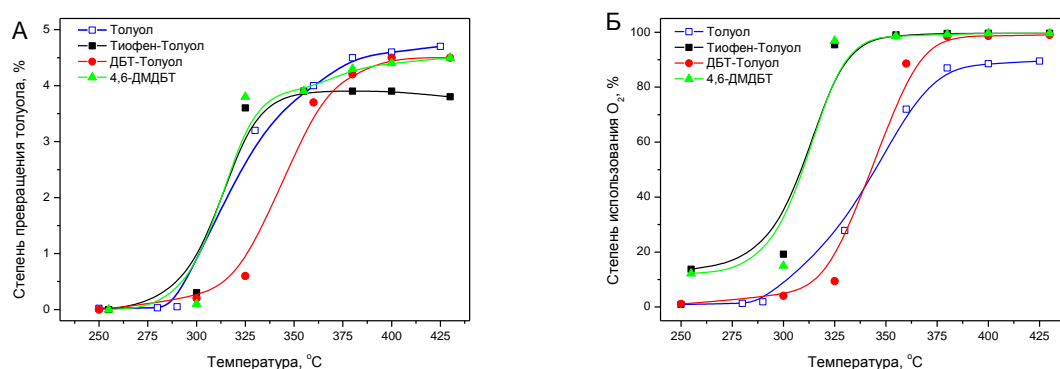


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости степени превращения толуола в реакции его глубокого окисления до  $\text{CO}_2$  (А) и степени использования кислорода (Б) в присутствии и отсутствии сернистых соединений: тиофена, ДБТ и ДМДБТ на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе.

Скорость превращения ДБТ увеличивается с повышением температуры быстрее по сравнению со скоростью превращения тиофена. Максимальная эффективность извлечения ДБТ при температуре выше 375 °C составляет 65–70 %. Подобно окислению тиофена, при окислении ДБТ наблюдается периодическое накопление серы на поверхности катализатора и ее

последующее выделение в газовую фазу в виде диоксида серы (Рисунок 4.7Б). Образование  $\text{SO}_2$  из ДБТ при  $375\text{--}430^\circ\text{C}$  варьируется от 10-15 до 50–55%.

Намного легче подвергается окислению ДМДБТ (в сравнении с тиофеном и ДБТ). Максимальная эффективность удаления серы из ДМДБТ в интервале температур  $375\text{--}400^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 80\text{--}85\%$ . Образование  $\text{SO}_2$  из ДМДБТ начинается при  $325^\circ\text{C}$ . При температурах выше  $375^\circ\text{C}$  образование  $\text{SO}_2$  варьируется от 99.9% до 2-5%. И в этом случае из жидких продуктов удалялось больше серы, чем фиксировалось в виде  $\text{SO}_2$ , особенно при низких температурах. Например, при  $350^\circ\text{C}$  степень удаления серы составляла 70%, а степень образования  $\text{SO}_2$  – 48%.

Осциллирующий характер образования  $\text{SO}_2$  позволяет утверждать, что окисление сернистых соединений осуществляется через накопление серы при низких температурах в адсорбированном состоянии, с последующим окислением и удалением в виде  $\text{SO}_2$  при более высоких температурах.

Степень глубокого окисления толуола в отсутствие сернистых соединений достигает 4.7-5.9% в интервале  $375\text{--}430^\circ\text{C}$ . В присутствии тиофена конверсия толуола составляет 3.7, а в присутствии ДБТ или ДМДБТ – 4.3% (Рисунок 4.6А). В области  $300\text{--}375^\circ\text{C}$  ингибирующее действие на окисление толуола оказывает только ДБТ, а в присутствии тиофена и ДМДБТ этот эффект полностью отсутствует. Слабое ингибирование окисления толуола сернистыми соединениями, по-видимому, связано с наличием как в сернистых соединениях, так и в толуоле  $\pi$ -сопряженной ароматической системы, обеспечивающей высокую реакционную способность к окислению кислородом. Степень превращения кислорода в области температур выше  $300^\circ\text{C}$  изменяется незначительно, однако при повышении температуры до  $325^\circ\text{C}$  она резко возрастает и достигает почти до 100% при окислении смесей, содержащих тиофен или ДМДБТ. В случае окисления ДБТ такой эффект наблюдается при  $375^\circ\text{C}$  (Рисунок 4.6Б). В этой области температур резко



повышается и затем достигает постоянных значений также степень превращения толуола. Таким образом, снижение степени превращения ДМДБТ при температуре выше 375 °С, по-видимому, обусловлено протеканием конкурирующей реакции окисления толуола. Ниже 375 °С ДМДБТ окисляется несколько легче, чем толуол. Сопоставление динамики окисления тиофена и толуола, а также расходования кислорода показывает, что тиофен, наоборот, окисляется труднее, чем толуол (Рисунок 4.6Б).

Используя экспериментальные данные о степенях превращения сернистых соединений в жидком топливе, были рассчитаны константы скорости реакции и наблюдаемые энергии активации окисления сернистых соединений (Таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Каталитические и кинетические свойства  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора в окислительной каталитической очистке от сернистых соединений с различной структурой

№	Сернистое соединение	Каталитическая активность при 375°С		Удаление серы из модельной смеси		
		Образование $\text{SO}_2$ , %	Удаление серы, %	Энергия активации, кДж/моль	$k_0 \cdot 10^3$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k^{t=375^\circ\text{C}}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
1	Тиофен	7.6	30.6	31 ± 6	0.5	1.63
2	ДБТ	18.4	45.5	42 ± 5	6.6	2.89
3	ДМДБТ	90.0	81.1	50 ± 5	89.3	8.03

Наблюдаемая энергия активации увеличивается в ряду тиофен (31 кДж/моль) < ДБТ (42 кДж/моль) < ДМДБТ (50 кДж/моль). Можно предположить, что скорость адсорбции сернистых соединений на поверхности катализатора ограничена внутридиффузионным торможением. Энергия активации окисления адсорбированных соединений молекулярным кислородом нами не были рассчитаны в силу осциллирующего характера выделения  $\text{SO}_2$ , образующегося при окислении адсорбированных соединений. Однако грубая оценка наблюдаемой энергии активации по максимальным значениям конверсии сернистых соединений в  $\text{SO}_2$  показала, что окисление адсорбированных соединений кислородом протекает в

кинетической области, а энергия активации увеличивается в ряду ДБТ (72 кДж/моль) < тиофен (95 кДж/моль) < ДМДБТ (113 кДж/моль).

Полученные нами значения близки литературным данным жидкофазного окисления ДБТ, 4,6-ДМДБТ и С<sub>3</sub>-ДБТ тетрабутилпероксидом в присутствии катализатора 16 мас.% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (32 ± 2 кДж/моль) [76], и окисления пероксидом водорода на катализаторе Ti/цеолит (60 кДж/моль) [154].

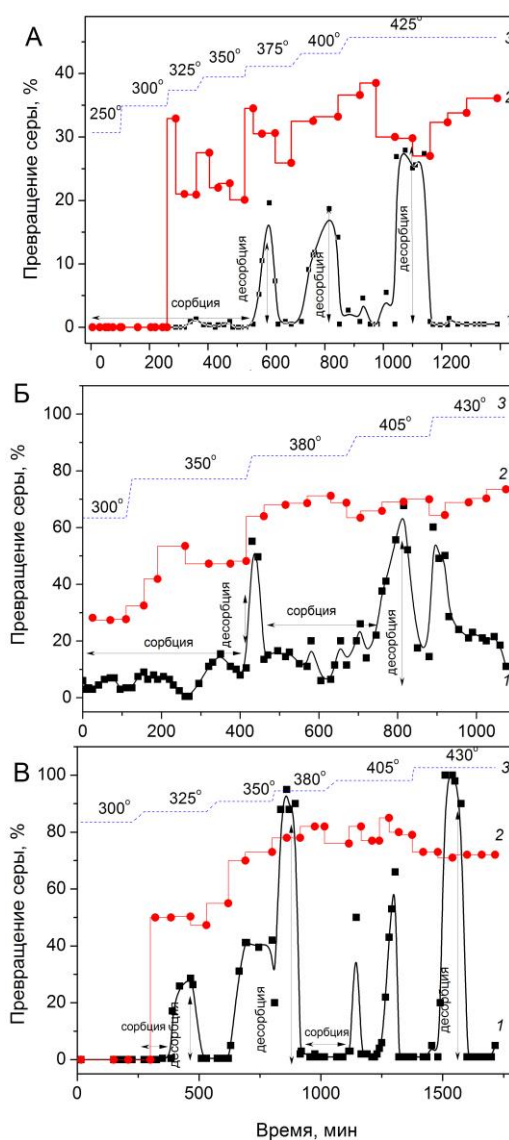


Рисунок 4.7 – Окислительная каталитическая очистка сернистых соединений: тиофена (А), ДБТ (Б) и ДМДБТ (В), растворенных в толуоле, на VO<sub>2</sub><sup>-</sup>-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/45CuZnAlO катализаторе (1 – десорбция с окислением до газообразного SO<sub>2</sub>, 2 – сорбция сернистого соединения из жидкой фазы, 3 – изменение температуры в процессе очистки).

#### 4.2.2 Удаление сернистых соединений методом окислительной каталитической очистки из модельной смеси содержащей несколько сернистых соединений

Для выявления конкуренции между сернистыми соединениями различной структуры было выполнено совместное окисление сернистых соединений: тиофен, ДБТ и ДМДБТ растворенных в толуоле (Рисунок 4.8).

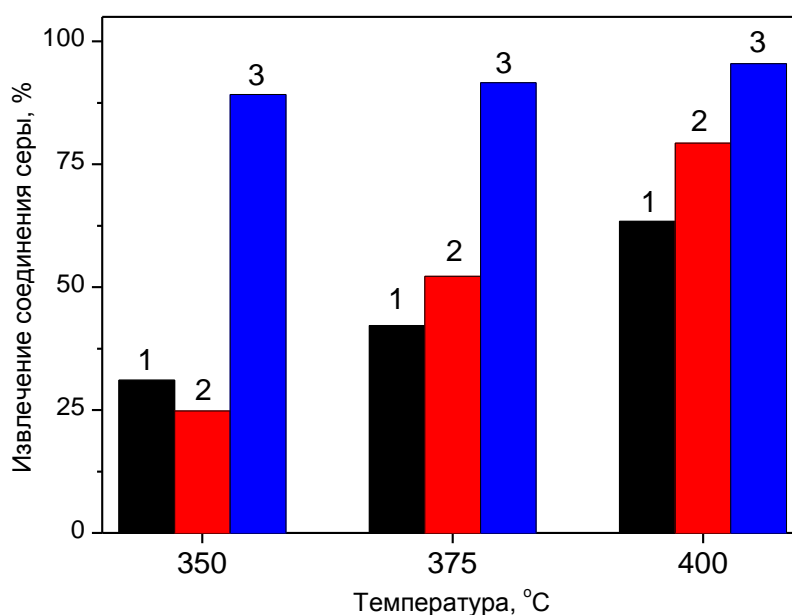


Рисунок 4.8 – Окислительная очистка модельного топлива от сернистых соединений (1 – тиофен, 2 – ДБТ, 3 – ДМДБТ) присутствующих совместно в растворе толуола на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе.

Как видно из рисунка 4.8, удаление сернистых соединений при температуре выше  $375^\circ\text{C}$  также возрастает в ряду: тиофен < ДБТ < ДМДБТ. Эти результаты говорят о том, что реакционная способность сернистых соединений в окислительной каталитической очистке зависит от структуры серы. Первоначально превращаются более разветвлённые соединения, такие как производные ДБТ. Отметим, что при температуре  $350^\circ\text{C}$  наблюдалось меньшее извлечение ДБТ, по сравнению с тиофеном. Низкая эффективность

извлечения ДБТ из жидкого топлива может объясняться его образованием в качестве продукта окислительного dealкилирования ДМДБТ. Это предположение хорошо коррелирует с обнаружением в продуктах реакции 4-МДБТ, также являющимся продуктом окислительного dealкилирования регистрируемым в жидких продуктах с помощью ХМС.

Таким образом, реакционная способность сернистых соединений в окислительном превращении до диоксида серы на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе возрастает в ряду тиофен < ДБТ < ДМДБТ. Аналогичные закономерности были описаны для низкотемпературного окисления рассматриваемых соединений, растворенных в жидких углеводородах или дизельных фракциях, до сульфонов и сульфоксидов пероксидом водорода в присутствии муравьиной кислоты в качестве катализатора [4, 74, 80, 151], а также добавок гомогенных [74] или гетерогенных [4] катализаторов, при окислении озон-кислородной смесью [10, 11]. В большинстве случаев при окислении сернистых соединений пероксидом водорода гомологов бензотиофена увеличение числа ароматических колец приводило к возрастанию их реакционной способности, а наличие алкильных заместителей в положениях 4- и 4,6- повышало реакционную способность производных ДБТ. Полагают, что реакционная способность сернистого соединения к окислению обусловлена двумя факторами, оказывающими противоположное воздействие на скорость процесса. Положительный индуктивный эффект алкильных заместителей увеличивает скорость окисления, а близкое расположение этих заместителей к атому серы создает стерические затруднения для “атаки” неподеленной электронной пары серы электрофильными частицами и тем самым замедляет реакцию.

Оба этих эффекта свидетельствуют, что пероксид водорода напрямую окисляет серу в составе сернистого соединения. В случае высокотемпературного окисления кислородом на гетерогенном катализаторе различие в реакционной способности может быть вызвано особенностями не только электронной структуры соединения серы, но и структуры и

реакционной способности интермедиата, образующегося при адсорбции субстрата на поверхности катализатора. Анализ экспериментальных данных [14] показал, что по мере увеличения продолжительности эксперимента с 1 до 5 ч содержание серы возрастало как в катализаторе, так и в жидком топливе. На сорбцию сернистых соединений указывала также достаточно низкая степень расходования кислорода (4% в реакции с тиофеном и 19% в реакции с ДБТ [14]) при высокой эффективности удаления серы (93%). Полученные нами результаты подтверждают, что сернистые соединения сорбируются на поверхности  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора, а затем окисляются до  $\text{SO}_2$ .

#### *4.2.3 Состав продуктов окислительной каталитической очистки модельного топлива, содержащего сернистые соединения различной структуры*

Методом ХМС был изучен углеводородный состав жидких продуктов окислительной каталитической очистки от сернистых соединений с различной структурой. В качестве примера состав продуктов полученных на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе при температуре  $430^\circ\text{C}$  представлен в Таблице 4.5. Основной состав схож с составом продуктов полученных при тех же условиях на  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе (глава 3).

Таблица 4.5 – Состав исходных модельных смесей и продуктов их окислительной каталитической очистки при 430 °С

Компонент	Формула	Время выхода, мин	Состав углеводородного топлива, отн. %							
			Тиофен		ДБТ		ДМДБТ		Тиофен +ДБТ +ДМДБТ**	
			исх.	продукт	исх.	продукт	исх.	продукт	исх.	продукт
<b>Диоксид серы</b>	SO <sub>2</sub>	2.375	–	<b>0.15</b>	–	<b>0.25</b>	–	<b>0.28</b>	–	–
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.47	0.20	3.91	–	0.33	0.25	2.27	0.09	0.18
<b>Тиофен</b>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	2.54	<b>2.61</b>	<b>1.23</b>	–	–	–	–	<b>0.14</b>	<b>0.09</b>
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3.66	96.41	82.87	90.72	73.42	86.02	84.55	95.15	95.67
Этилбензол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	5.28	0.12	0.11	0.13	0.27	0.04	0.04	–	–
1,3-Диметилбензол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	5.43	–	0.10	0.54	1.02	0.04	0.04	–	–
Бензальдегид	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	7.26	–	8.90	–	11.07	–	6.15	–	1.94
Бензофуран	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	7.99	–	0.39	–	0.58	–	0.24	–	–
Бензойная кислота	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11.47	–	–	–	0.69	–	–	–	–
<b>БТ</b>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	11.87	–	–	–	<b>0.37</b>	–	<b>0.04</b>	–	–
Бифенил	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	15.13	0.04	0.09	0.13	0.44	0.02	0.04	–	–
Дифенилметан	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	16.00	–	0.09	–	–	–	0.03	–	–
4-Метил-Дифенилметан	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub>	16.46	–	–	–	–	–	–	–	0.29
3-Метил-Дифенилметан	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	16.68	–	–	–	–	–	–	–	0.13
Дибензофуран	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	17.35	–	–	–	–	–	0.08	–	–
1-Метил-3-(фенилметил)-бензол	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	17.48	0.47	0.17	0.54	1.29	–	0.14	–	–
1-Метил-2-(фенилметил)-бензол	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	17.54	0.08	0.37	0.10	4.00	–	0.39	–	–
1-Метил-4-(фенилметил)-бензол	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	17.66	–	0.25	–	2.12	–	0.25	–	–
Бензофенон	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	19.01	–	0.08	–	0.56	–	0.04	–	0.02
2-Метил-бензофенон	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	19.55	–	0.73	–	2.39	–	–	–	0.06
3-Метил-бензофенон	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	20.02	–	–	–	–	–	–	–	0.03
<i>транс</i> -Стибен	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	20.12	–	0.12	–	–	–	0.04	–	–
<b>ДБТ</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	20.79	–	–	<b>7.84</b>	<b>1.78</b>	–	<b>0.51</b>	<b>2.2</b>	<b>1.25</b>
<b>4-МДБТ</b>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	22.12	–	–	–	–	–	<b>0.34</b>	–	<b>0.04</b>
<b>4.6-ДМДБТ</b>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	23.39	–	–	–	–	<b>13.66</b>	<b>2.13</b>	<b>2.42</b>	<b>0.29</b>
Общее содержание серы. ppm*			<b>970</b>	<b>680</b>	<b>985</b>	<b>395</b>	<b>1050</b>	<b>195</b>	<b>990</b>	<b>415</b>

\* По данным рентгеновского энергодисперсионного анализа на АСЭ-2

\*\*при 400°С

Данные ХМС выявили образование бензола и его алкил- и арилзамещенных производных, таких как: 1,3-диметилбензол, этилбензол,

дифенилметан и изомеры бензилтолуола (1-метил-2-(фенилметил)-бензол, 1-метил-3-(фенилметил)-бензол и 1-метил-4-(фенилметил)-бензол). Входящие в состав жидких продуктов, эти соединения являются продуктами алкилирования и ароматической конденсации толуола (схема 1):

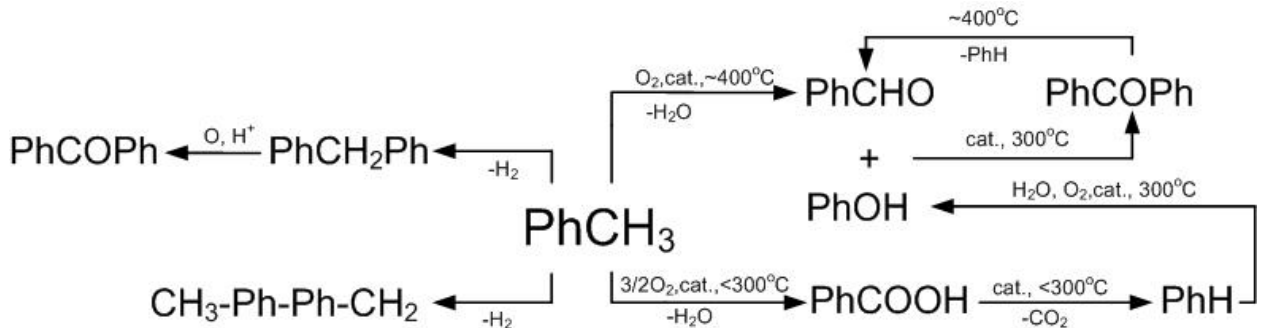


Схема 1

В продуктах окислительной каталитической очистки от ДБТ в следовых количествах был обнаружен также бифенил, который может образовываться в результате окислительного превращения дибензотиофенсульфона (схема 2):

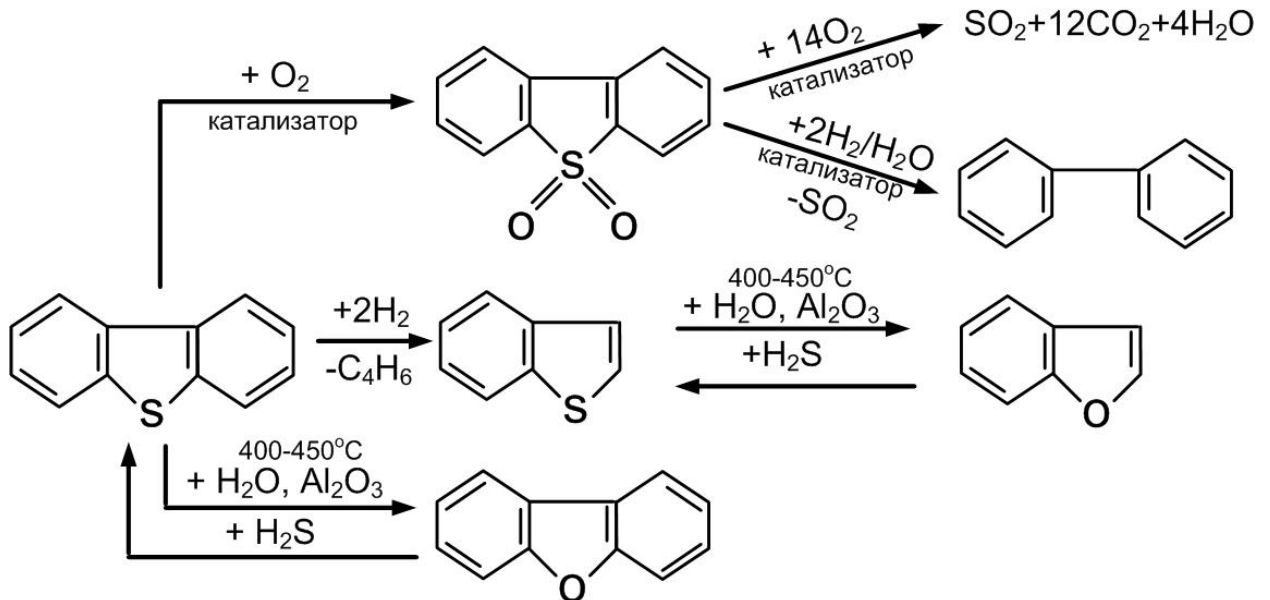


Схема 2

В жидких продуктах окислительной каталитической очистки от ДБТ, помимо непрореагировавшего ДБТ, были зафиксированы некоторые

количества бензотиофена, а в продуктах окислительной каталитической очистки от ДМДБТ присутствовали БТ, ДБТ и 4-МДБТ. Образование БТ осуществляется в результате крекинга ДБТ (схема 2), а образование ДБТ и 4-МДБТ – через окисление метильных групп ДМДБТ в карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ) с их последующим декарбоксилированием (Схема 3):

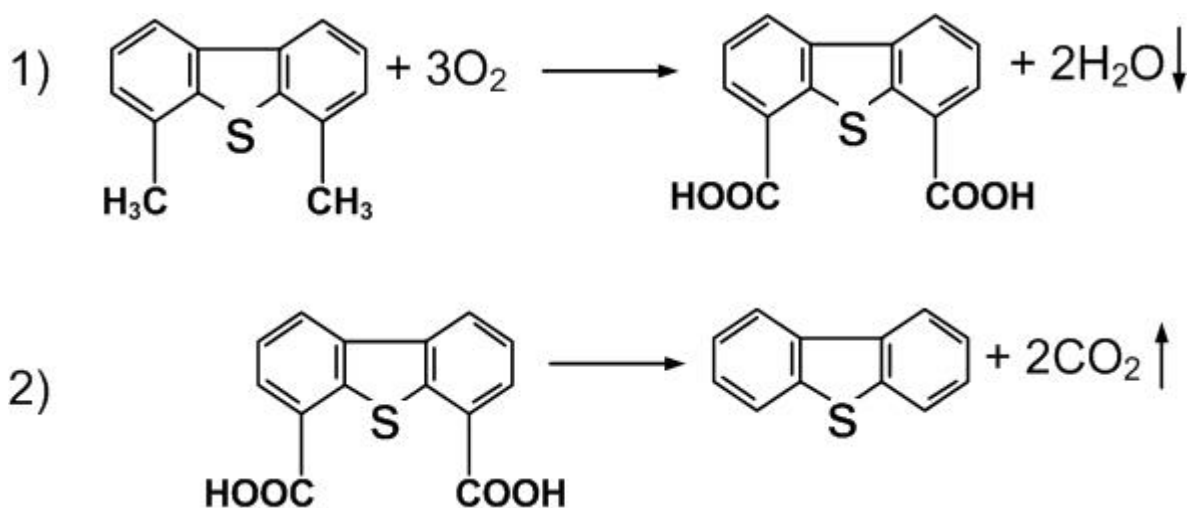


Схема 3

После чего ДБТ может подвергаться дальнейшему окислению.

Основным кислородсодержащим соединением в составе продуктов окисления является бензальдегид, который образуется в результате окисления метильной группы толуола (схема 1). В следовых количествах (не более 5-7 ppm) могут присутствовать и другие кислородсодержащие соединения. При этом бензойная кислота – продукт окисления толуола, а бензофенон и 2-метилбензофенон – продукты конденсации бензальдегида и фенола (2-метилфенола), которые также образуются в результате протекания последовательных реакций окисления, декарбоксилирования и гидратации толуола в присутствии кислорода. Известно, что превращения толуола, показанные на схеме 1, протекают с достаточно высокой селективностью в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_2$  в интервале температур 300–450°C [118], причем при температуре выше 400°C реакции смещаются в сторону образования толуола, бензальдегида и полиароматических соединений [118].



Фуран и бензофуран, также зафиксированные в следовых количествах (менее 10 ppm), являются продуктами превращения соответствующих сернистых ароматических соединений (тиофена, БТ, ДБТ) по реакции Юрьева (схема 2), протекающей на  $Al_2O_3$  в присутствии паров воды при высоких температурах [156].

#### *4.2.4 Изучение сорбционной способности $VO_2^-$ - $MoO_4^{2-}$ /45CuZnAlO катализатора к сернистым соединениям в бескислородной среде*

Определение сорбционной способности  $VO_2^-$ - $MoO_4^{2-}$ /45CuZnAlO катализатора в зависимости от структуры сернистого соединения (на примере тиофена и ДБТ) в отсутствие кислорода в газовой фазе показало следующее. В одинаковых экспериментальных условиях (ОСПГ =  $3000\text{ ч}^{-1}$ , МСПТ =  $6\text{ ч}^{-1}$ ), но в отсутствие кислорода ( $O_2/S = 0$ ) продолжительность сорбции тиофена при  $375^\circ\text{C}$  составила 220 мин, а сорбции ДБТ – 120 мин. Сорбционная емкость катализатора по тиофену и ДБТ, определенная по формуле (2.6), была равна 1.3 и 0.63 мг серы на 1 г катализатора соответственно (таблица 4.6). При этом содержание серы в катализаторе по данным CHNS-анализа было близко к его сорбционной емкости по тиофену (0.17 и 0.13 мас. % соответственно), тогда как в случае ДБТ эти величины различались в два раза (0.12 и 0.06 мас. % соответственно, таблица 4.6). Сопоставление результатов CHNS-анализа показывает также, что в отсутствие кислорода сорбционная способность катализатора в 10-30 раз меньше количества серы, накапливающейся на катализаторе в течении эксперимента (таблица 4.5). Кроме того, из атомного соотношения C/S в катализаторе после сорбции сернистого соединения (таблица 4.6) следует, что помимо сернистого соединения на поверхности катализатора адсорбируется толуол.

Объяснить расхождения в содержании серы в катализаторах после сорбции и после каталитической очистки можно несколькими причинами.

Во-первых, в процессе сорбции в отсутствие кислорода сера накапливается на поверхности в виде сернистых соединений, а в результате их окисления кислородом образуются более стабильные соединения, например, сульфаты металлов, разлагающиеся при температурах выше 750 °С. Во-вторых, адсорбированный тиофен окисляется до диоксида серы только газообразным кислородом, в то время как адсорбированные соединения ДБТ, а также ДМДБТ, могут подвергаться окислению кислородом решетки катализатора и десорбироваться в раствор толуола в виде сульфонов или сульфоксидов либо растворенного SO<sub>2</sub>. Во время сорбции ДБТ в газовой фазе фиксировалось образование незначительного количества SO<sub>2</sub>, тогда как при сорбции тиофена этого не наблюдалось. В-третьих, температуры, при которых достигались наибольшая каталитическая активность и проводилась сорбция, составляют 430 и 375°С соответственно, а повышение температуры увеличивает сорбционную емкость катализатора, поскольку сульфидированию/сульфатированию подвергаются его более глубокие слои.

#### *4.2.5 Влияние азотсодержащих углеводородных соединений на окислительную каталитическую очистку модельной смеси от сернистых соединений*

Влияние азотсодержащих углеводородных соединений индола и карбазола на извлечение ДБТ из модельной смеси на основе толуола и их превращение в окислительной очистке на VO<sub>2</sub><sup>-</sup>-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/45CuZnAlO катализаторе представлено на рисунке 4.9.

Как видно из результатов измерения каталитической активности, азотсодержащие соединения оказывают существенное влияние на способность катализатора к извлечению ДБТ даже при содержании азотсодержащих углеводородных соединений в количестве 300 ppm N. Индол и карбазол в среднем снижают извлечение ДБТ на 25 и 20% соответственно при температурах выше 375°С. Отметим, что наличие в

толуоле азотсодержащих углеводородных соединений практически не оказывает влияния как на образование  $\text{SO}_2$  из ДБТ, а также на окисление толуола до  $\text{CO}_2$  в процессе окислительной каталитической очистки.

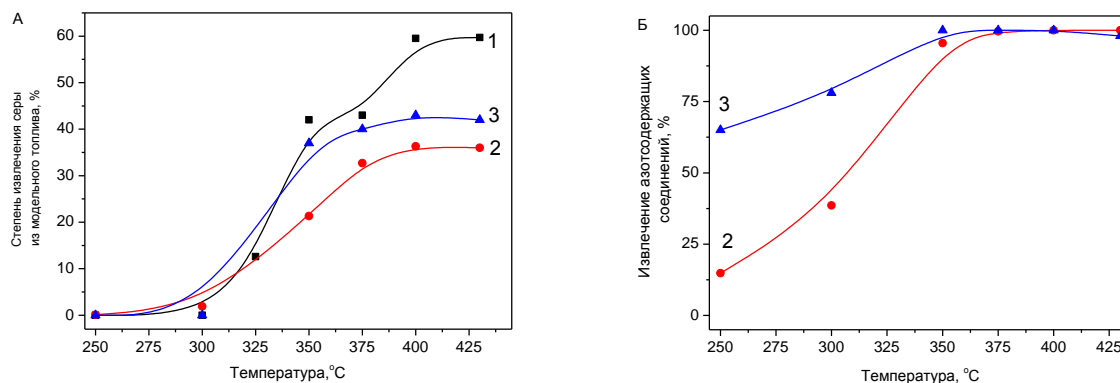


Рисунок 4.9 – Извлечение ДБТ из модельного топлива (А) и превращение азотсодержащих углеводородных соединений (Б) в окислительной каталитической очистке модельного топлива на основе толуола на  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе в отсутствие азотсодержащих углеводородных соединений (1) и в присутствии индола (2) и карбазола (3).

Образование  $\text{SO}_2$  при  $375\text{--}400^\circ\text{C}$  варьировалось от 25 до 60%, а конверсия толуола достигала значений 3.7-3.9%. Указанные значения конверсий соответствуют, наблюдаемым в отсутствие индола и карбазола.

Хроматографический анализ газовой фазы не выявил образование продуктов окисления азотсодержащих соединений, что может объясняться их низкими концентрациями в углеводородной смеси. Карбазол подвергается превращению уже при температуре  $250^\circ\text{C}$  с конверсией 63%. Его конверсия достигает 99,9% при температурах  $350^\circ\text{C}$  и выше. Индол удаляется несколько труднее из модельной смеси – конверсия 99,9% достигается при температуре  $375^\circ\text{C}$ .

Результаты ДТА-ТГ-МС анализа не обнаружили накопления азотсодержащих соединений и продуктов их окисления на  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе, тогда как CHNS анализ выявил незначительное

накопление азота в отработанных образцах (таблица 4.6). Содержание азота в образцах после окислительной каталитической очистки в присутствии карбазола и индола составляло 0.33 и 0.35 мас.% соответственно. Азотсодержащие углеводородные соединения адсорбируются на тех же активных центрах, что и ДБТ приводя к снижению количества мест для адсорбции сернистого соединения, а, следовательно, к снижению извлечения серы в окислительной каталитической очистке. Таким образом, ингибирующее влияние соединений азота связано не с изменением механизма окисления сернистых соединений, а с конкурирующей адсорбцией на одних и тех же каталитически активных центрах.

Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными по окислению сернистых соединений пероксидом водорода на гетерогенных катализаторах. В работе [157] на Ti-SBA-15 катализаторах в присутствии азотсодержащих соединений глубина окислительной очистки уменьшалась в ряду: индол > хинолин > карбазол, а в работе [158] очистка на  $V_2O_5/TiO_2$  катализаторах в присутствии азотсодержащих соединений снижается в ряду: хинолин > индол > карбазол. Удаление серы уменьшается в ряду: ДБТ > 4-МДБТ > ДМДБТ > БТ.

Величина ингибирующего эффекта азотсодержащих соединений связана со структурой соединения, оказывающей влияние на прочность связи азотсодержащих соединений с активным центром катализатора, на сорбционную способность и скорость окисления азотсодержащих углеводородных соединений.

#### *4.2.6 Влияние углеводородной матрицы на глубину окислительной каталитической очистки модельной смеси от сернистых соединений*

Для выявления влияния углеводородной матрицы на эффективность окислительной каталитической очистки были проведены эксперименты по удалению ДБТ из смеси с декалином (как циклическое соединение) и из

смеси с ундеканом (как линейное соединение ряда алканов). Влияние углеводородной матрицы (декалин и ундекан) на образование  $\text{SO}_2$  из ДБТ и извлечение серы из углеводородного топлива в процессе окислительной очистки на  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе представлено на рисунке 4.10. Для сравнения, на рисунке 4.10 также представлены результаты окислительной каталитической очистки модельного топлива на основе толуола от ДБТ обсуждаемые в главе 4.1.

На основании полученных результатов установлено, что при растворении ДБТ в декалине наблюдается некоторое увеличение образования  $\text{SO}_2$  в диапазоне температур от 300 до 400 $^\circ\text{C}$ , а извлечение серы в низкотемпературной области (300-350 $^\circ\text{C}$ ) несколько больше, чем при его растворении в ундекане или толуоле. Последующее увеличение температуры (выше 400 $^\circ\text{C}$ ) не приводит к значительным изменениям в величине извлечения серы из декалина, кроме того при 430  $^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение активности катализатора как в образовании  $\text{SO}_2$  так и в извлечении серы из модельной смеси.

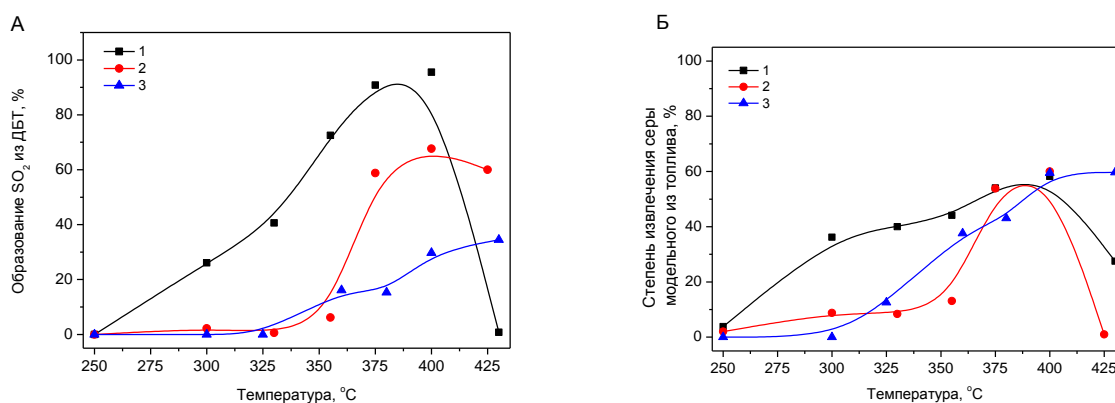


Рисунок 4.10 – Образование  $\text{SO}_2$  из ДБТ (А) и извлечение серы из модельного топлива (Б) на основе декалина (1), ундекана (2) и толуола (3) и в окислительной каталитической очистке на  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе.

Растворение ДБТ в ундекане не оказывает значительного влияния на образование  $\text{SO}_2$  и извлечение серы при 300-350°C. Наблюдаемые значения близки по величинам к образованию  $\text{SO}_2$  и извлечению серы из толуола. Однако, последующее увеличение температуры до 375°C и выше приводит к увеличению выделения  $\text{SO}_2$  в газовую фазу.

Стоит отметить, что при температуре выше 400°C наблюдается значительное снижение как образования  $\text{SO}_2$ , так и извлечения серы из углеводородного топлива. Данные закономерности могут объясняться отложением кокса на активных центрах катализатора, на что указывает высокое содержание углерода в отработанных образцах (Таблица 4.6). Содержание углерода и степень конденсированности углеводородных отложений ( $C/H$ ), рассчитанные на основании результатов CHNS-анализа, зависят от углеводородного окружения и возрастают в ряду: ДБТ в толуоле (3.9%, 0.77) < ДБТ в ундекане (10.2%, 1.02) < ДБТ в декалине (11.7%, 1.18). Кроме того, на факт зауглероживания может указывать минимальное накопление серы в отработанных образцах после декалина и ундекана (таблица 4.6). Содержание серы и соотношение  $S/C$  уменьшается в ряду: ДБТ в толуоле (1.96%, 0.19) > ДБТ в декалине (0.99%, 0.03) > ДБТ в ундекане (0.44%, 0.02).

В результате можно сделать заключение о том, что наибольшее образованию  $\text{SO}_2$  из ДБТ благоприятствует использование декалина. Извлечение ДБТ из жидких продуктов максимально в присутствии циклических углеводородов (декалин) в низкотемпературной области (300-350°C) и сопоставимо в присутствии циклических насыщенных (ундекан) и ароматических углеводородов (толуол) в высокотемпературной области (375-400°C).

### 4.3 Исследование физико-химических свойств катализаторов после окислительной каталитической очистки

Химический и фазовый состав, а также текстурные характеристики  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора после окислительной каталитической очистки и сорбции в отсутствие кислорода представлены в Таблице 4.6 для сернистых соединениях с различной структурой.

По данным РФА, катализаторы после окислительной очистки содержат металлическую медь и/или  $\text{Cu}_2\text{O}$ . После сорбции тиофена и ДБТ в отсутствие кислорода также было зафиксировано восстановление катионов  $\text{Cu(II)}$  до металлического состояния воздействием углеводородов при повышенных температурах.

Окристаллизованные фазы сульфидов, сульфитов и сульфатов металлов в составе отработанных  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторов не были обнаружены методом РФА. Применение CHNS-анализа, РФЭС и ДТА-ТГ-МС позволило зафиксировать накопление серы и углерода в виде поверхностных сера- и углеродсодержащих соединений, концентрация которых зависит от структуры субстрата. По данным CHNS-анализа, соотношение  $S/C$  в отработанных катализаторах уменьшается в ряду ДБТ (0.19) > ДБТ+Индол (0.12) > ДМДБТ (0.10) ~ Тиофен+ДБТ+ДМДБТ (0.10) > ДБТ+Карбазол (0.09) > Тиофен (0.04). Сравнение соотношений  $S/C$  в отработанных катализаторах и в сернистых соединениях показывает, что при окислении тиофена поверхность катализатора обогащается углеродсодержащими соединениями, поскольку в катализаторе и в тиофене эти соотношения сильно различаются (0.04 и 0.25 соответственно).

Таблица 4.6 – Химический и фазовый состав, текстурные характеристики  $\text{VO}_2\text{-MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора после окислительной каталитической очистки и сорбции сернистых соединений с различной структурой

№	Окисляемые соединения (в толуоле)	Фазовый состав	Текстурные характеристики		CHNS анализ, мас. %					
			$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{г}}, \text{см}^3/\text{г}$	C	H	S	N	S/C	C/H
после окислительной каталитической очистки										
1	Тиофен	$(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , $a = 8.089 \text{ \AA}$ Cu ( $H_{50,5} = 600$ ) Cu <sub>2</sub> O ( $H_{49,5} = 25$ )	50	0.20	7.22	0.30	0.85	-	0.04	2.01
2	ДБТ	$(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , $a = 8.095 \text{ \AA}$ Cu <sub>2</sub> O ( $H_{49,5} = 160$ )	30	0.14	3.90	0.42	1.96	-	0.19	0.77
3	ДМДБТ	$(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , $a = 8.070 \text{ \AA}$ Cu ( $H_{50,5} = 400$ ) Cu <sub>2</sub> O ( $H_{49,5} = 70$ )	40	0.18	5.61	0.30	1.55	-	0.10	1.56
4	Тиофен +ДБТ +ДМДБТ	Cu ( $H_{50,5} = 200$ ) Cu <sub>2</sub> O ( $H_{42,2} = 240$ )	40	0.14	4.42	0.42	1.17	-	0.10	0.88
5	ДБТ +Индол	Cu ( $H_{50,5} = 80$ ) Cu <sub>2</sub> O ( $H_{42,2} = 320$ )	30	0.13	4.90	0.33	1.53	0.36	0.12	1.24
6	ДБТ +Карбазол	Cu <sub>2</sub> O ( $H_{42,2} = 370$ )	30	0.10	5.49	0.36	1.37	0.33	0.09	1.27
7	ДБТ (в декалине)	$(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , ( $H_{42,5} = 20$ ) Cu ( $H_{50,5} = 550$ )	35	0.12	11.7	0.83	0.99	-	0.03	1.18
8	ДБТ (в ундекане)	$(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , ( $H_{42,5} = 20$ ) Cu ( $H_{50,5} = 680$ )	40	0.14	10.2	0.83	0.44	-	0.02	1.02
после сорбции в отсутствие кислорода (375°C)										
9	Тиофен	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, Cu	55	0.16	3.02	0.42	0.17/ 1.3**	-	0.02	0.60
10	ДБТ	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *, Cu	45	0.17	3.60	0.44	0.13/ 0.63**	-	0.01	0.68

\* - Следовое количество,

\*\* - количество серы, рассчитанное согласно формуле 2.6.

Удельная поверхность катализаторов в процессе окислительной очистки изменяется незначительно. Обычно образование аморфного углерода увеличивает поверхность катализатора, тогда как уплотнение углеводородных продуктов, наоборот, уменьшает ее. Содержание углерода и степень конденсированности углеводородных отложений (C/H), рассчитанные на основании результатов CHNS-анализа, зависят от структуры сернистого и азотсодержащего соединения и возрастают в ряду: ДБТ (3.9%, 0.77) < Тиофен+ДБТ+ДМДБТ (4.42%, 0.88) < ДБТ+Индол (4.9%, 1.24) < ДБТ+Карбазол (5.49%, 1.27) < ДМДБТ (5.6%, 1.56) < Тиофен (7.2%, 2.01).



Химический состав приповерхностных слоев катализаторов после окислительной очистки от сернистых соединений с различной структурой определяли методом РФЭС. Наблюдаемые атомные соотношения элементов в приповерхностных слоях свежего и отработанных катализаторов, а также энергии связи  $Al2p$ ,  $Cu2p_{3/2}$ ,  $Zn2p_{3/2}$ ,  $S2p$ ,  $Mo3d_{5/2}$  и  $В1s$  приведены в Таблицах 4.7 и 4.8 соответственно.

Таблица 4.7 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое исходного и отработанных  $VO_2^-MoO_4^{2-}/45CuZnAlO$  катализаторов определённые методом РФЭС

№	Образец	Cu/Al	Zn/Al	Cu/Zn	Mo/Al	B/Al	O/Al	S/Al
1	исходный	0.31	0.16	1.87	0.09	0.21	2.9	0
2	после тиофена	0.09	0.08	1.12	0.10	0.19	2.4	0.02
3	после ДБТ	0.22	0.15	1.52	0.15	0.11	3.3	0.29
4	после ДМДБТ	0.13	0.08	1.49	0.12	0.16	2.6	0.13

Таблица 4.8 – Значения энергий связи  $Al2p$ ,  $Cu2p_{3/2}$ ,  $Zn2p_{3/2}$ ,  $S2p$ ,  $Mo3d_{5/2}$ ,  $В1s$  и Оже-параметра  $\alpha(Cu)$  в исходном и отработанных  $VO_2^-MoO_4^{2-}/45CuZnAlO$  катализаторах (эВ)

№	Образец	$Al2p$	$Cu2p_{3/2}$	$\alpha(Cu)$	$Zn2p_{3/2}$	$Mo3d_{5/2}$	$В1s$	$S2p$
1	исходный	74.05	933.4	1851.1	1021.94	232.3	191.8	–
2	после тиофена	74.05	932.3 934.7	1849.5	1021.85	232.2	191.7	168.8
3	после ДБТ	72.36 74.05	932.5 935.0	1849.5	1022.11	232.4	191.6	164.0 168.7
4	после ДМДБТ	74.05	932.5 935.2	1849.5	1021.82	232.3	191.8	163.8 169.0

Из Таблицы 4.7 видно, что после окисления ДБТ в катализаторе накапливается довольно значительное количество серы, атомное соотношение S/Al составляет  $\sim 0.29$ . Это практически в три раза больше величины, определенной СННС-анализом и АЭС-ИСП ( $S/Al = 0.11$ ). Соотношение S/Al в приповерхностном слое катализаторов, на которых проводили окисление ДМДБТ, также существенно (примерно в два раза) превышает данное соотношение в объеме. Следовательно, сера

накапливается преимущественно в приповерхностных слоях. Эти результаты хорошо коррелируют с результатами СЭМ, рассматриваемыми в Главе 3.3 для немодифицированного  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора после окислительной каталитической очистки от ДБТ. В то же время после окисления тиофена содержание серы в приповерхностном слое низкое ( $\text{S/Al} = 0.02$ ). Содержание цинка в этом слое в окислении ДБТ не изменяется, а при окислении тиофена и ДМДБТ этот слой обедняется катионами цинка. Кроме того, наблюдается тенденция к обогащению поверхности молибденом и обеднению ее медью и бором. Например, в случае окисления ДБТ соотношение  $\text{Mo/Al}$  увеличивается с 0.1 до 0.15,  $\text{Cu/Al}$  уменьшается в полтора раза, а  $\text{B/Al}$  – в два раза (с 0.2 до  $\sim 0.1$ ). Изменение концентрации меди в приповерхностных слоях вполне закономерно ввиду усиления тенденции к образованию в реакции фазы шпинели  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Образование  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  было зафиксировано методом РФА по увеличению параметров решетки шпинели. Диффузия бора в объем катализатора связана, вероятно, с его способностью осуществлять анионное модифицирование оксида алюминия и образовывать при температурном воздействии высокодисперсные алюмоборатные фазы. В литературе имеются сведения об образовании алюмоборатных фаз  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  при прокаливании модифицированного бором оксида алюминия [144, 146], но при более высокой концентрации бора ( $> 5$  мас.% [144]). Формирование алюмоборатных фаз замедляет фазовые переходы низкотемпературных оксидов алюминия [147], а модифицирование их поверхности борат-анионами изменяет кислотно-основные свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [144, 145, 159]. Известно, что при добавлении к оксиду алюминия бора в количестве до 1.3 мас. % первоначально происходит его адсорбция на сильных кислотных центрах с характеристической частотой полос поглощения  $3750\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует терминальным Al-ОН-группам [159]. При содержании бора более 1 мас. % эти центры в системе  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  практически отсутствуют [159], а вместо них формируются кислотные центры средней силы [145, 190]. Предположение о модифицировании катализатора анионами  $\text{BO}_2^-$  согласуется

с видом ИК-спектров свежего катализатора, где присутствует полоса поглощения  $3690\text{--}3695\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям В-ОН [161], а также полосы  $1240$  и  $1340\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям в тетраэдрах  $\text{VO}_4$  [160].

На Рисунке 4.11 представлены спектры  $\text{Al}2p$ ,  $\text{Zn}2p$ ,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ,  $\text{B}1s$  и  $\text{Mo}3d$  свежего катализатора и после окислительной каталитической очистки от тиофена, ДБТ и ДМДБТ.

Согласно данным как РФЭС, так и РФА, алюминий в свежем и отработанных катализаторах присутствует, в основном, в составе шпинелей, энергии связи ( $E_{\text{св}}$ )  $\text{Al}2p$  в которых равна  $73.3\text{--}74.1$  эВ [150, 162]. Цинк и медь в свежем катализаторе находятся в окисленном состоянии. Наблюдаемые энергии связей  $\text{Zn}2p_{3/2}$  и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  составляют  $1022.0$  и  $933.2\text{--}933.4$  эВ соответственно. Первая из них близка к энергии связи катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в составе сложных оксидов, где  $E_{\text{св}} = 1021.4\text{--}1021.9$  эВ [150, 163]. Форма спектров (наличие “shake-up”-спутника, пик при  $941\text{--}944$  эВ), высокая энергия связи  $\text{Cu}2p_{3/2}$  ( $933.2\text{--}933.4$  эВ), а также значение Оже-параметра ( $1851.4\text{--}1851.7$  эВ) однозначно указывают, что в исходном катализаторе медь находится в состоянии  $\text{Cu(II)}$ , вероятно, в виде  $\text{CuO}$  ( $933.6\text{--}934.6$  эВ [164, 165]), или входит в состав шпинели  $(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ . Спектры  $\text{B}1s$  свежего катализатора представлены симметричным пиком при  $191.4\text{--}191.8$  эВ, что соответствует присутствию бора в составе метаборатов ( $\text{BO}_2^-$ ) ( $191.7\text{--}192.5$  эВ [165]). Бор в составе оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  обычно характеризуется  $E_{\text{св}} = 193.6$  эВ [166]. Спектры  $\text{Mo}3d$  хорошо описываются дублетом  $\text{Mo}3d_{5/2}\text{--}\text{Mo}3d_{3/2}$  с энергий связи  $\text{Mo}3d_{5/2}$ , равной  $231.8\text{--}232.4$  эВ, которая отвечает  $\text{Mo}^{5+}$  ( $230.8\text{--}231.6$  эВ) и  $\text{Mo}^{6+}$  ( $232.7\text{--}233.2$  эВ) [167].

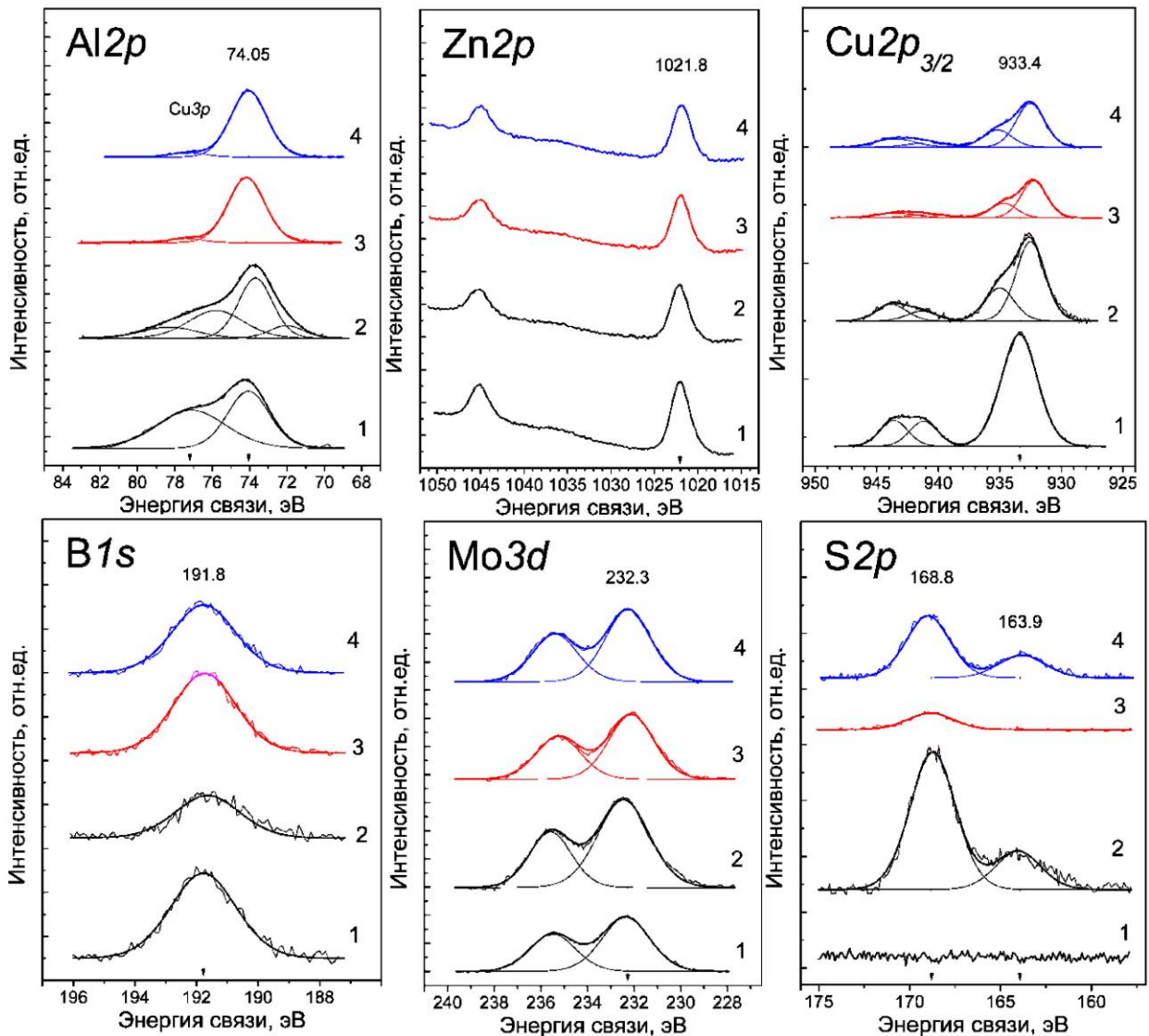


Рисунок 4.11 – Спектры  $Al2p$ ,  $Zn2p$ ,  $Cu2p_{3/2}$ ,  $B1s$ ,  $Mo3d$  и  $S2p$  для  $VO_2^- - MoO_4^{2-} / 45CuZnAlO$  катализатора до (1) и после окислительной каталитической очистки от тиофена (2), ДБТ (3) и ДМДБТ (4). Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров  $Al2p$ .

После окислительной очистки от тиофена и ДМДБТ на  $VO_2^- - MoO_4^{2-} / 45CuZnAlO$  катализаторе зафиксированы энергии связи  $Zn2p$ , равные 1021.9 и 1021.8 эВ соответственно. Это близко к значениям  $E_{св}$  в свежем катализаторе. После взаимодействия катализатора с ДБТ энергия связи несколько увеличивается и составляет 1022.1 эВ. Наблюдаемые энергии связи не исключают присутствия катионов цинка в отработанных катализаторах в составе как шпинели, так и сульфата  $ZnSO_4$  и сульфида  $ZnS$ .

Для цинка в составе сульфата в литературе приводятся значения энергии связи, равные 1022.0-1023.1 эВ [168, 169], а в составе ZnS – 1021.3-1021.7 эВ [170, 171].

В спектрах  $Cu2p_{3/2}$  после взаимодействия катализаторов с тиофеном, ДБТ и ДМДБТ присутствуют два пика: интенсивный при 932.2-932.5 эВ и небольшой при 934.6-935.0 эВ с соответствующим “shake-up”-спутником в области больших энергий связи. Оже-параметр для отработанных катализаторов составляет 1849.5 эВ, что характерно для  $CuSO_4$ . Низкая энергия связи  $Cu2p_{3/2}$  в отработанных катализаторах (932.2-932.5 эВ), отнесенная нами к сульфату меди, определяется эффектом дифференциальной зарядки. Таким образом, медь в катализаторе, после проведения на нем реакции, находится в виде сульфата меди  $CuSO_4$  и оксида меди  $CuO$ .

Состояние бора и молибдена в окислительной каталитической очистке не изменяется. Спектр  $B1s$  отработанных катализаторов идентичен спектру исходного катализатора и соответствуют анионам  $BO_2^-$ , наблюдается лишь некоторое уменьшение интенсивности линии  $B1s$ . Состояние молибдена близко к  $Mo^{6+}$ .

В спектре  $S2p$  после окислительной каталитической очистки ДБТ и ДМДБТ имеются два пика при 164.0 и 168.7 эВ, а после взаимодействия катализатора с тиофеном – пик с энергией связи 168.9 эВ. Пик при 164.0 эВ относится к элементарной и полисульфидной сере  $S/S_n^{2-}$  ( $2 < n < 8$ ), энергия связи для серы в этом состоянии составляет 163.6–164.2 эВ [172]. Второй пик при 168.7 эВ характеризует серу в составе сульфатных групп ( $SO_4^{2-}$ ): сере в состоянии  $S^{6+}$  соответствует энергия связи  $S2p$  от 168.8 до 169.5 эВ [172, 173]. Для серы же, находящейся в составе сульфидов, наблюдаемая энергия связи  $S2p$  обычно равна 161.1-161.7 эВ [173, 174]. В отработанных катализаторах такие величины  $E_{св}$  не наблюдались.

Таким образом, катионы Al, В и Мо не изменяют своего состояния в окислительной каталитической очистке, как от тиофена, так и от

дибензотиофенов, в то время как Cu и Zn в процессе окисления превращаются в поверхностные сульфаты. Сера накапливается на поверхности катализаторов также в виде элементарной серы и полисульфидов.

Данные ДТА-ТГ-МС анализа для  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторов после окислительной очистки от сернистых соединений и сорбции в отсутствие кислорода представлены на Рисунке 4.12.

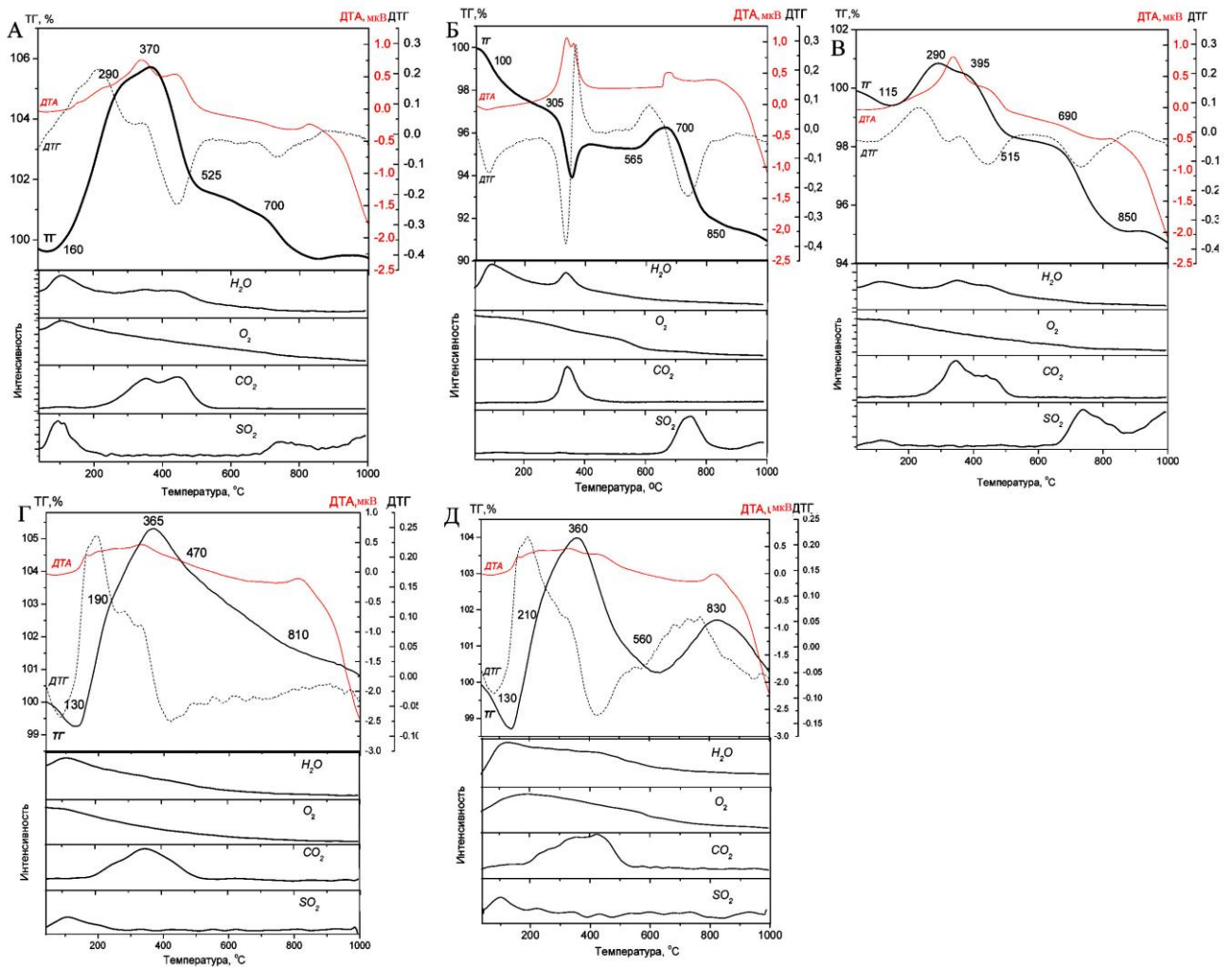


Рисунок 4.12 – Результаты ДТА-ТГ-МС анализа для  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторов после окислительной каталитической очистки от сернистых соединений (А – тиофен, Б – ДБТ, В – ДМДБТ) и сорбции сернистых соединений (Г – тиофен, Д – ДБТ) в отсутствие кислорода

Результаты анализа показывают, что в окислительной очистки тиофена, ДБТ и ДМДБТ образуются поверхностные сульфиды/полисульфиды и сульфаты металлов. Они удаляются в виде  $\text{SO}_2$  в потоке кислородсодержащей смеси при температурах 100-150 и 650-800°C соответственно. В процессе десорбции уменьшается масса образца, и наблюдаются эндотермические эффекты (Рисунок 4.12А-В). Важным результатом ДТА является вывод о преобладании в составе катализатора после окисления тиофена сульфидов/полисульфидов, которые помимо серы включают углерод и водород и разрушаются при низких температурах (до 200°C) с выделением  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (Рисунок 4.12А). Можно предположить, что отработанный катализатор содержит тиофен и/или продукты его неполного окисления, а, следовательно, его извлечение из раствора толуола протекает через адсорбцию и последующие окислительные превращения. Адсорбированные сернистые соединения удаляются с поверхности катализатора после окислительной каталитической очистки от тиофена также в высокотемпературной области (700-800°C). В этой области происходит удаление сульфатов металла с катализатора, однако их содержание несколько меньше, чем сульфидов (Рисунок 4.12А, кривая  $\text{SO}_2$ ).

Согласно данным ДТА, сера выделяется с образцов после окисления ДБТ и ДМДБТ преимущественно в виде  $\text{SO}_2$  в области температур 650-800°C (Рисунок 4.12Б-В). Значит, ДБТ и ДМДБТ разрушаются в окислительной очистке, а сера остается в катализаторе в виде сульфатов металлов.

Накопление углеводородных фрагментов на поверхности отработанных катализаторов обусловлено адсорбцией как сернистых соединений, так и продуктов ароматической поликонденсации толуола. От аморфного углерода и продуктов поликонденсации поверхность очищается при 300-340 и 470-520°C соответственно. Образуется  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и происходит выделение тепла. Отметим, что в случае окисления ДБТ бóльшая часть накопившегося углерода выделяется в виде  $\text{CO}_2$  при 300-340°C, в то время как при окислении тиофена углерод удаляется как при 300-340, так и при 470-520°C.

Кроме того, методом ДТА-ТГ-МС наблюдается окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , что находит отражение в увеличении массы при 270-295°C (кривые ТГ) и экзотермическом эффекте (кривые ДТА).

Углерод, в отработанных  $\text{VO}_2^- \text{-MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторах после сорбции тиофена и ДБТ, содержится в основном в продуктах уплотнения, что, вероятно, связано с адсорбцией и поликонденсацией толуола, и удаляется с поверхности в более широком интервале температур 200-550°C (Рисунок 4.12Г-Д, кривые  $\text{CO}_2$ ). Сернистые соединения как в случае сорбции тиофена, так и ДБТ находятся в адсорбированном состоянии, поскольку их удаление в кислородсодержащей смеси происходит преимущественно при 100-130°C с выделением  $\text{SO}_2$  в газовую фазу (Рисунок 4.12Г-Д, кривые  $\text{SO}_2$ ). Однако некоторое количество ДБТ, по-видимому, прочно адсорбируется на поверхности и окисляется до сульфатов металлов, которые удаляются в области более высоких температур (выше 700°C). Такой вывод был сделан на основании данных ТГ об увеличении и потере массы образца в указанной области температур (Рисунок 4.12Д). Таким образом, результаты ДТА-ТГ-МС анализа катализаторов после сорбции на них сернистых соединений в отсутствие кислорода подтверждают предположение об адсорбционном способе удаления серы из сернистых соединений с их последующим окислением до  $\text{SO}_2$ .

Тиофен трудно окисляется даже молекулярным кислородом, поэтому для него преобладает преимущественно адсорбционное удаление. ДБТ и его производные, которые окисляются легко как молекулярным кислородом, так и кислородом решетки, удаляются из углеводородного топлива в виде  $\text{SO}_2$ . Окислительные превращения адсорбированного тиофена протекают под воздействием молекулярного кислорода, тогда как некоторая доля (не менее 10%) ДБТ и его производных подвергается окислению кислородом катализатора.



## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

В главе 4 показано, что введение щелочно-земельных добавок приводит к уменьшению каталитической активности  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора в окислении ДБТ. Введение кислотных добавок приводит к изменению каталитической активности, но эффект зависит от их природы. При введении  $\text{VO}_2^-$  или  $\text{MoO}_4^{2-}$  наблюдается увеличение активности как в удалении ДБТ из жидких продуктов, так и в образовании  $\text{SO}_2$ . Совместное модифицирование  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  приводит к увеличению активности в окислительном каталитическом удалении ДБТ из жидких продуктов с минимальным накоплением углерода на поверхности.

Структура сернистых соединений оказывает существенное влияние на их реакцию способность и на эффективность удаления из них серы в присутствии  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ / $45\text{CuZnAlO}$  катализатора. При температурах выше  $375^\circ\text{C}$  реакция способность увеличивается в ряду тиофен < ДБТ < ДМДБТ как при окислении индивидуальных соединений, так и их смеси. Тиофен удаляется преимущественно в результате физической адсорбции на  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ / $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе, дальнейшее окисление адсорбированного тиофена молекулярным кислородом протекает медленнее и сопровождается образованием сульфатов меди и цинка, выделением  $\text{SO}_2$  и углеводородов. Адсорбированные ДБТ и его производные могут окисляться как кислородом решетки катализатора, так и молекулярным кислородом с выделением  $\text{SO}_2$  и образованием углеводородов. Легче всего удаляется сера из ДМДБТ.

Показано влияние азотсодержащих соединений на окислительную каталитическую очистку модельного топлива на основе толуола от ДБТ. Определено, что образование  $\text{SO}_2$  и извлечение серы из модельного топлива уменьшается в присутствии карбазола и индола, причем ингибирующий эффект индола выше, чем у карбазола.

Изучена природа сера- и углеродсодержащих соединений аккумулирующихся на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе в процессе окислительной очистки от тиофена, ДБТ и ДМДБТ. Обнаружено образование поверхностных сульфидов/полисульфидов и поверхностных сульфатов металлов, а также накопление углеводородных фрагментов на поверхности катализатора в процессе окислительной каталитической очистки. Их накопление на поверхности отработанных катализаторов связано с адсорбцией серосодержащих соединений и с адсорбцией продуктов крекинга углеводородов соответственно. Процесс окислительной каталитической очистки сопровождается также восстановлением оксида меди до металла.

**ГЛАВА 5. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА  
ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА CuZnAlO  
КАТАЛИЗАТОРАХ, НЕМОДИФИЦИРОВАННОМ И  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ДОБАВКАМИ  $\text{VO}_2^-$  И  $\text{MoO}_4^{2-}$**

**5.1 Активность и физико-химические свойства катализаторов в  
окислительной очистке дизельной фракции от сернистых соединений**

В качестве реального моторного топлива использовалась прямогонная ДФ с содержанием серы 1.0 мас.%, ароматических соединений – 8.2 мас.% . Более подробное описание состава ДФ представлено в таблице 5.2. Окислительная каталитическая очистка дизельной фракции (ДФ) от сернистых соединений проводилась на 45CuZnAlO катализаторе, немодифицированном и модифицированном ионами  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Каталитические характеристики и основные физико-химические свойства катализаторов после окислительной очистки ДФ от сернистых соединений представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Каталитические характеристики и основные свойства CuZnAlO катализаторов после окислительной каталитической очистки ДФ от сернистых соединений.

№	Катализатор	Окисление серы из ДФ до $\text{SO}_2$ , %	Степень извлечения серы из ДФ, %	Фазовый состав	Текстурные характеристики		CHNS анализ, мас. %	
					$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	C	S
1	45CuZnAlO	15.0	35.0	$(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , $a = 8.088 \text{ \AA}$ $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$	22	0.1	18.8	4.7
2	$\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ / 45CuZnAlO	35.0	65.0	$(\text{Cu,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , $a = 8.070 \text{ \AA}$ $\text{Cu}$ ( $H_{50.5} = 190$ )	14	0.04	20.5	3.2

Для очистки ДФ от сернистых соединений оптимальными параметрами являются:  $\text{O}_2/\text{S} = 25$ ,  $\text{ОСПГ} = 7250 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{МСПГ} = 6 \text{ ч}^{-1}$  и  $T = 375\text{-}400^\circ\text{C}$ . Газообразными продуктами глубокого окисления компонентов прямогонной

ДФ являются  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ . В следовых количествах периодически фиксировались  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ .

Степень извлечения сернистых соединений из ДФ для  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора составила 35%, а образование  $\text{SO}_2$  было на уровне 15%. Введение модифицирующих добавок  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  приводит к увеличению извлечения сернистых соединений из ДФ и образования  $\text{SO}_2$ , которые достигают 65 и 35% соответственно. Окисление углеводородной части топлива находилась на уровне 2.4-2.6% не зависимо от состава катализатора.

Анализ отработанных образцов катализаторов показал значительное уменьшение удельной поверхности по сравнению с исходными катализаторами не зависимо от их состава. Методом РФА было показано образование фазы  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  в  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе и восстановление  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}^0$  в  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  образце. Методом CHNS анализа показано накопление серы и углерода на поверхности обоих катализаторов. Отметим, что введение добавок  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  приводит к уменьшению накопления серы на поверхности образца, однако наблюдается увеличение накопления углерода в сравнении с немодифицированным  $45\text{CuZnAlO}$  катализатором (Таблица 5.1). Исследование  $45\text{CuZnAlO}$  катализатора методом СЭМ также подтверждает накопление серы на поверхности катализатора и увеличение поверхностной концентрации меди. Зависимости, полученные методом ДТА-ТГ-МС для  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторов, немодифицированном и модифицированном добавками  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  после окислительной каталитической очистки ДФ, близки с обсуждаемыми ранее данными полученными на модельных смесях (тиофена, ДБТ и ДМДБТ).

Полученные результаты также подтверждают адсорбцию сернистых соединений на поверхности  $\text{CuZnAlO}$  катализаторов, их превращение с образованием сульфидов/полисульфидов металлов с последующим окислением последних до сульфатов металлов и/или образованием  $\text{SO}_2$  в процессе окислительной каталитической очистки ДФ. Данные ДТА-ТГ-МС свидетельствуют также о накоплении углерода в виде продуктов

углеводородной поликонденсации, которые окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в температурном интервале от 200 до  $550^\circ\text{C}$ . Отметим, что на кривых выделения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  присутствуют два пика с максимумами при 340 и  $460^\circ\text{C}$ . Характер кривых выделения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  аналогичен по своему виду кривым, наблюдаемым для  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора после окислительной каталитической очистки от соединений тиофена и ДМДБТ и описанным в Главе 4.3.

С помощью CHNS анализа не было замечено накопление азота на поверхности катализаторов, а ДТА-ТГ-МС анализ не показал выделения в газовую фазу продуктов окисления, содержащих азот. Это может объясняться низкой концентрацией азотсодержащих соединений в прямогонной ДФ (~120 ppm N).

## **5.2 Исследование состава дизельной фракции после окислительной каталитической очистки от сернистых соединений**

Дизельное топливо представляет собой смесь различных углеводородов и изучение окисления каждого компонента не представляется возможным. Целесообразно исследование основных свойств ДФ, изменение которых будет наиболее информативным. Основные характеристики прямогонной ДФ до и после окислительной каталитической очистки кислородом от сернистых соединений представлены в Таблице 5.2.

Результаты показывают, что окислительная каталитическая очистка приводит к изменениям как физических свойств ДФ, так и ее фракционного состава.

В процессе окисления сернистых соединений на  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе и на модифицированном  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  катализаторе наблюдается незначительное увеличение плотности прямогонной ДФ, однако, это может объясняться низкой температурой конденсирования продуктов окисления в обратном холодильнике.

Углеводородный состав прямогонной ДФ до и после окислительной каталитической очистки, определенный методом ГМ/ГМ, представлен на рисунке 5.1 и в таблице 5.2. Согласно полученным результатам можно сказать, что содержание алканов+алкенов в ДФ возросло на  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ /45CuZnAlO катализаторе, и практически не изменялось на немодифицированном 45 CuZnAlO катализаторе. Изменения состава ароматических соединений прямогонной ДФ были значительны, особенно для 45CuZnAlO катализатора. В процессе окислительной каталитической очистки на немодифицированном 45CuZnAlO катализаторе полиароматические углеводороды преимущественно превращаются в моноароматические, а на  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ /45CuZnAlO катализаторе диароматические соединения превращаются в моноароматические, практически не вовлекая в превращения полиароматические соединения ДФ.

Таблица 5.2 – Основные характеристики ДФ до и после окислительной каталитической очистки от сернистых соединений.

№ п/п	Параметр	Прямогонная ДФ	ДФ после окислительной каталитической очистки		
			45CuZnAlO	$\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ /45CuZnAlO	
1	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.822	0.843	0.841	
2	Содержание серы, ppm	10205	6635	3570	
3	Тиофен и его производные*, %	0.6	0.4	0.4	
4		БТ и его производные*, %	75.3	60.8	49.8
5		ДБТ и его производные*, %	24.1	15.0	10.9
6	Алканы+Алкены, %	91.78	91.67	92.27	
8	Ароматические углеводороды, %	8.22	8.33	7.73	
9	Моно-, %	1.37	7.29	3.70	
10		Ди-, %	3.38	0.34	0.79
11		Поли-, %	3.45	0.69	3.24
14	Имитированная дистилляция, °С				
15	10.0, %	245.0	248.2	241.2	
16	50.0, %	292.1	281.2	284.1	
17	99.5, %	387.8	356.8	377.1	
18	Содержание воды, ppm	106	-	-	

\* - согласно результатам MRM-анализа

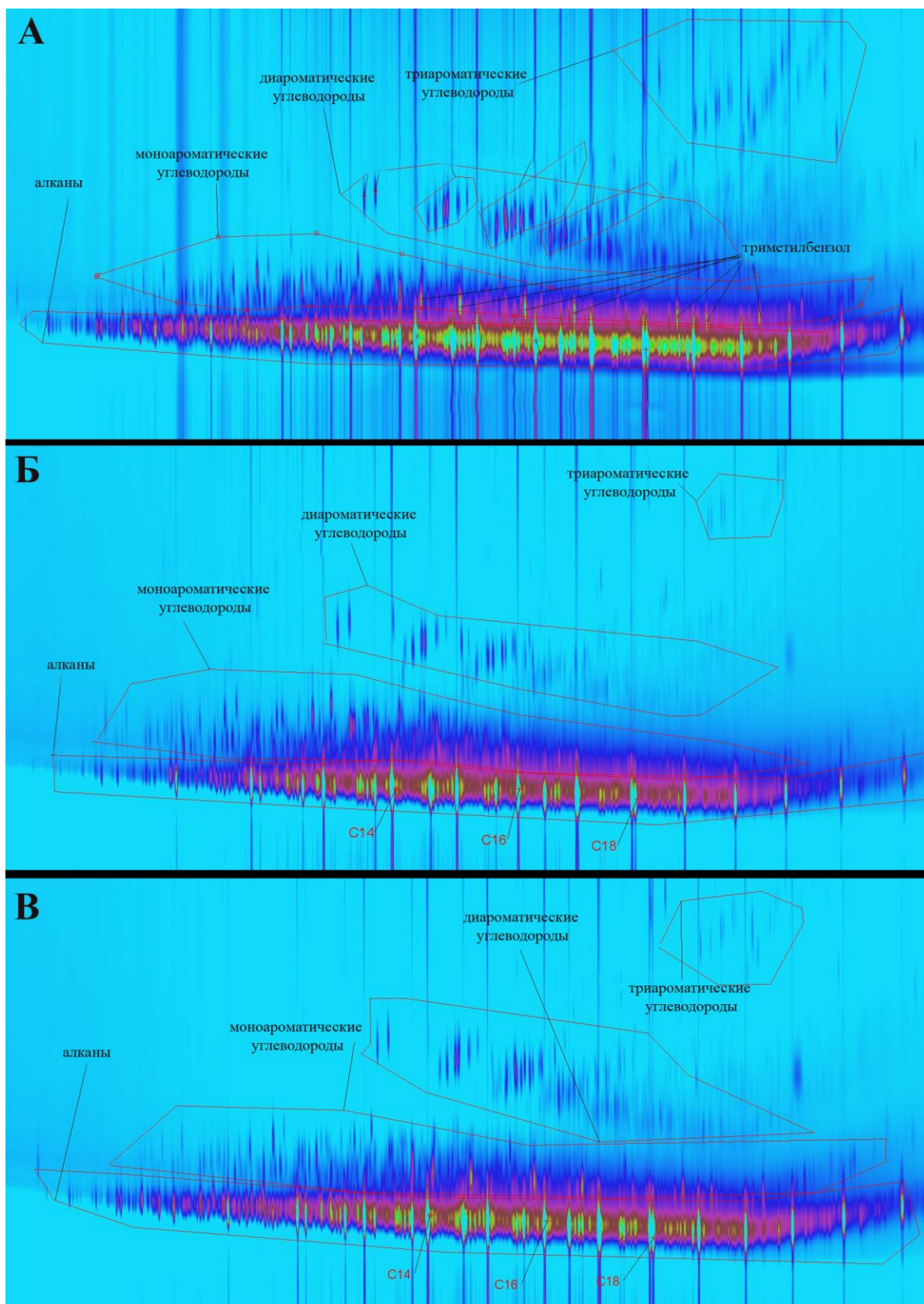


Рисунок 5.1 - Углеводородный состав прямогонной ДФ до (А) и после окислительной каталитической очистки на 45CuZnAlO (Б) и VO<sub>2</sub><sup>-</sup>-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/45CuZnAlO (В) катализаторах (метод ГМ/ГМ)

Кривые перегонки ДФ, до и после окислительной каталитической очистки, полученные методом имитированной дистилляцией, представлены на рисунке 5.2.

Видно, что компоненты углеводородного топлива начинают испаряться уже при температуре выше 250°C. В окислительной каталитической очистке изменяется состав тяжелых компонентов моторного топлива. Наиболее явно на это указывает на уменьшение температуры 95% кипения, которая снижается на 15 и 10°C для продуктов, полученных на 45CuZnAlO и  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторах соответственно.

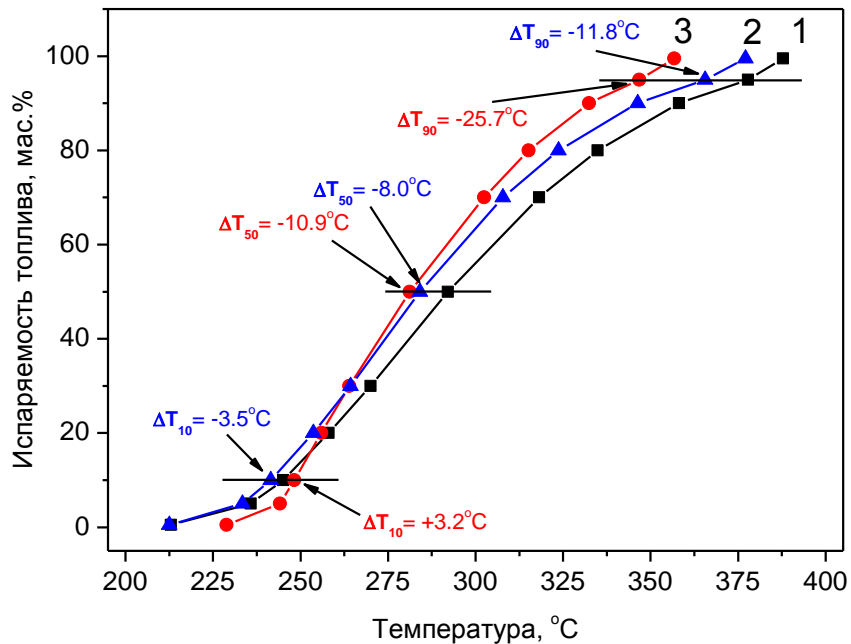


Рисунок 5.2 – Кривые перегонки моторных топлив, полученные методом имитированной дистилляцией: исходной ДФ (1) и продукта после окислительной каталитической очистки на 45CuZnAlO (2) и  $\text{VO}_2^-$ - $\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  (3) катализаторах

Анализ состава сернистых соединений прямогонной ДФ методом MRM-анализа показал, что сернистые соединения исходного топлива представлены преимущественно производными БТ и ДБТ. Содержание



тиофена и его производных незначительно (таблица 5.2). Степени извлечения сернистых соединений в окислительной каталитической очистке прямогонной дизельной фракции, рассчитанные по данным MRM-анализа, представлены на рисунке 5.3. Результаты показывают, что алкилзамещенные производные тиофена, БТ и ДБТ значительно легче извлекаются из прямогонной ДФ методом окислительной каталитической очистки, чем тиофен, БТ и ДБТ. Этот эффект проявляется у обоих изученных CuZnAlO катализаторах. Наблюдаемые низкие степени превращения по тиофену, БТ и ДБТ могут объясняться увеличением их концентрации в результате образования из соответствующих алкилзамещенных производных в результате протекания реакции окислительного декарбоксилирования. Второй причиной низкой конверсии тиофена, БТ и ДБТ может являться их меньшая реакционная способность к окислению в сравнении с их алкилзамещёнными производными.

Согласно полученным результатам, большая степень извлечения сернистых соединений (как БТ, ДБТ, так и их производных) в окислительной каталитической очистке наблюдается для  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализатора, в сравнении с его немодифицированным аналогом. Согласно результатам MRM-анализа, в окислительной каталитической очистке на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе извлечение сернистых соединений для тиофена и его производных возрастает в ряду: тиофен (Т) > С4-Т > С2-Т > С3-Т > С1-Т; для БТ и его производных изменяется в ряду: БТ > С2-БТ > С3-БТ > С5-БТ > С4-БТ; для ДБТ и его производных в ряду: ДБТ > С1-ДБТ > С1-ДБТ > С2-ДБТ > С3-ДБТ > С4-ДБТ > С5-ДБТ.

Наблюдаемая закономерность хорошо согласуется с литературными данными и еще раз доказывает, что реакционная способность сернистых соединений зависит от двух факторов: увеличение электронной плотности на атоме серы в результате положительного эффекта, что способствует повышению реакционной способности; увеличение количества алкилзаместителей в структуре сернистого соединения и их близкого

расположения к атому серы создает стерические затруднения для адсорбции соединения на поверхности катализатора и его окисления.

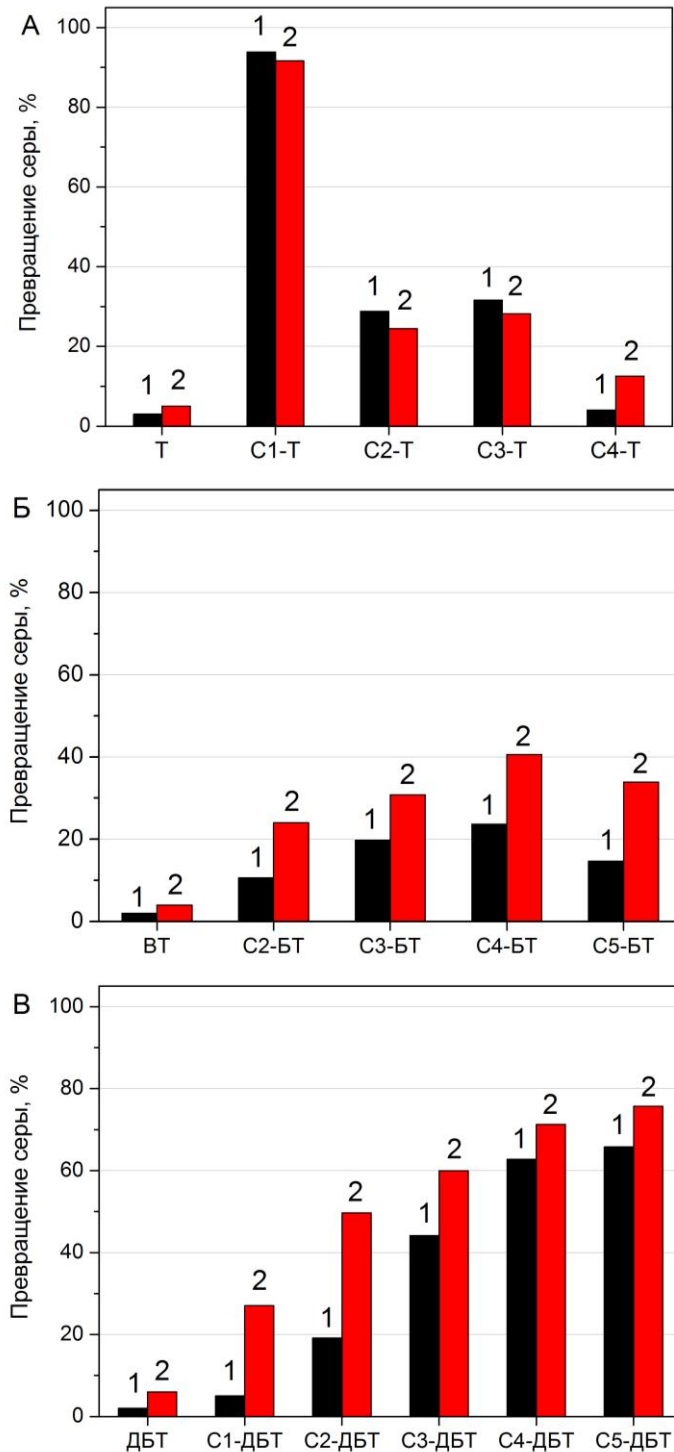
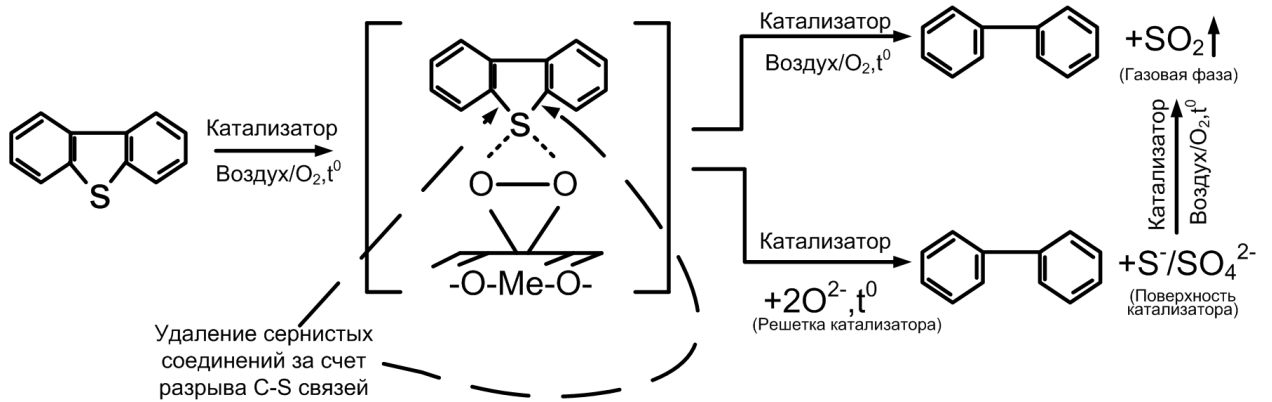


Рисунок 5.3 – Степень извлечения сернистых соединений (А – тиофен и его производные, Б – БТ и его производные, В – ДБТ и его производные) в окислительной каталитической очистке прямоугольной ДФ на 1 – 45CuZnAlO катализаторе и на 2 –  $\text{VO}_2^- \text{-MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе.

Основной маршрут превращений сернистых соединений дизельных фракций (на примере ДБТ) представлен на схеме 4:



В процессе окислительной каталитической очистки углеводородного топлива сернистые соединения адсорбируются на поверхности CuZnAlO катализаторов, образуя в результате реакционной адсорбции сульфиды/полисульфиды Cu и Zn. Далее как физически адсорбированные сернистые соединения, так и сульфиды/полисульфиды окисляются молекулярным кислородом либо кислородом решетки до  $\text{SO}_2$  или сульфатов. Сульфаты металлов накапливаются на поверхности и разлагаются при более высоких температурах с выделением  $\text{SO}_2$ .

На основании результатов исследований предложено несколько схем окислительной каталитической очистки ДФ от сернистых соединений (Рисунки 5.4-5.5), включая ее применение в сочетании со стандартной гидроочисткой и дистилляцией/адсорбцией, защищенных патентами [176-191].

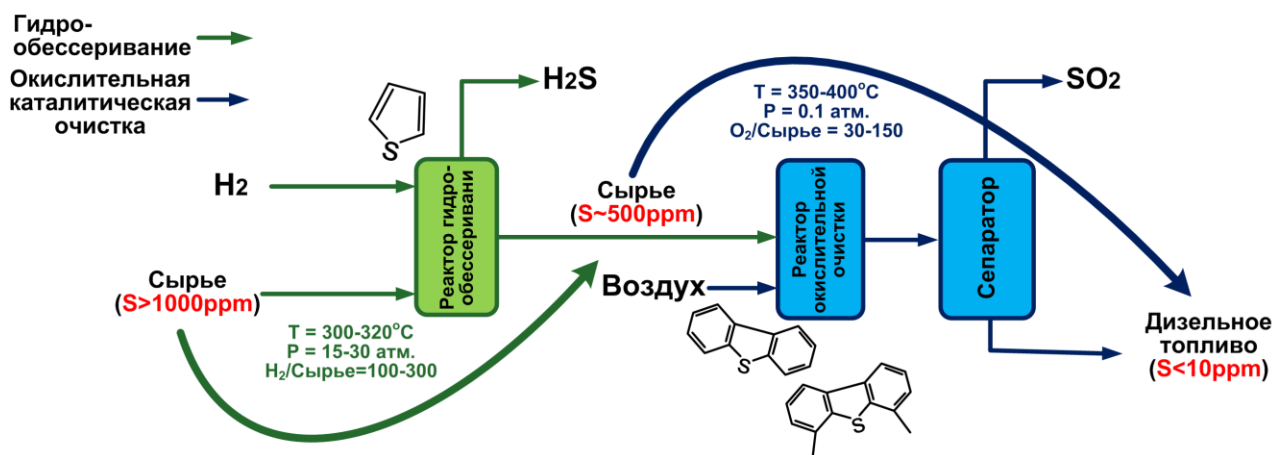


Рисунок 5.4 – Комбинирование процесса гидроочистки с окислительной каталитической очисткой дизельных фракций кислородом воздуха от сернистых соединений.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

В главе 5 показана возможность удаления сернистых соединений из прямогонной дизельной фракции окислительной каталитической очисткой кислородом на  $\text{CuZnAlO}$  катализаторах, немодифицированном и модифицированном  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

В процессе окислительной каталитической очистки дизельной фракции от сернистых соединений наблюдается изменение ее физических свойств, в частности увеличение плотности топлива, снижение  $T_{95\%}$  выкипания, за счет изменения состава ароматических углеводородов. Наблюдаемые изменения не существенно влияют на характеристики ДФ и соответствует нормам и требованиям, предъявляемым к дизельному топливу.

Окислительной каталитической очисткой прямогонной дизельной фракции эффективнее извлекаются алкилзамещенные производным БТ и ДБТ на  $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$  катализаторе.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнена окислительная каталитическая очистка модельных смесей на основе толуола от тиофена, ДБТ и ДМБДТ на CuZnAlO катализаторе (содержащем 45%мас. Cu), в том числе модифицированном анионами  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Показано, что эффективность извлечения серы из модельной смеси зависит от структуры сернистых соединений, определяющей их реакционную способность в процессе окисления. Для CuZnAlO катализатора, модифицированного  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ , при температурах 330-430°C наблюдается увеличение способности к окислению сернистых соединений в зависимости от их структуры в следующем ряду: тиофен < ДБТ < ДМБДТ.

2. Показано, что эффективность извлечения серы из модельной смеси, содержащей ДБТ в толуоле, возрастает при увеличении содержания меди в катализаторе: 10 мас.% Cu < 25 мас.% Cu < 45 мас.% Cu. Степень извлечения серы в окислительной каталитической очистке на CuZnAlO катализаторе с содержанием меди 45 мас.% составляет 40-45% при температурах 375-430°C.

3. Установлено, что введение анионных и катионных добавок, таких как  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_2^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  в 45CuZnAlO катализатор приводит к изменению его физико-химических, окислительно-восстановительных и каталитических свойств. Существенный положительный эффект на активность и селективность в окислительной каталитической очистке модельной смеси, (ДБТ в толуоле), оказывает совместное введение добавок  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Их действие связано с изменением кислотных и окислительно-восстановительных свойств катализатора, а также увеличением сорбционной емкости катализатора по соединениям серы.

4. Впервые исследована окислительная каталитическая очистка дизельной фракции от сернистых соединений на  $45\text{CuZnAlO}$  катализаторе, в том числе модифицированном соединениями  $\text{VO}_2^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Показано, что модифицирование катализатора приводит к повышению эффективности удаления серы путем окислительной каталитической очистки дизельной фракции кислородом, степень извлечения серы достигает 65% при температуре  $400^\circ\text{C}$ . Предложенный способ очистки дизельной фракции от сернистых соединений может быть перспективным для мини-НПЗ.

5. Установлена природа сернистых соединений и продуктов углеводородного уплотнения, образующихся на поверхности катализаторов в окислительной каталитической очистке. Методами CHNS, ДТА-ТГ-МС и РФЭС анализов показано, что в процессе окислительной каталитической очистки на поверхности катализаторов наблюдается: а) образование поверхностных сульфидов/полисульфидов металла, (характерно для тиофена и ДМДБТ); б) образование поверхностных сульфатов меди и цинка в результате окисления адсорбированных сернистых соединений кислородом газовой фазы и/или с поверхности катализатора; в) накопление продуктов уплотнений углеводородных компонентов топлив на катализаторе; г) частичное восстановление оксида меди углеводородами до  $\text{Cu}^0$ .

6. Исследован состав продуктов окислительной каталитической очистки кислородом модельного топлива и дизельной фракции. Показано, что структура и концентрация сернистых соединений в модельной смеси не оказывает существенного влияния на окисление углеводородной части топлива. Тoluол подвергается глубокому окислению, селективному окислению до бензальдегида и ароматической поликонденсации; общая конверсия толуола при температурах  $375\text{-}430^\circ\text{C}$  не превышает 3.5-4.2%. В случае очистки дизельной фракции, содержание алканов+алкенов остается практически неизменным, снижается количество диароматических и полиароматических углеводородов и увеличивается содержание моноароматических углеводородов. Наблюдаемые изменения

углеводородного состава топлива приводят к незначительному увеличению плотности дизельной фракции и снижению температуры 99.5%-ного выкипания топлива.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Stanislaus, A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana // *Catal. Today*. – 2010. – V. 153. – P. 1-68.
2. Song, C.S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel / C.S. Song // *Catal Today*. – 2003. – V. 86. – P. 211-263.
3. Ismagilov, Z.R., Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels / Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, O.R. Koseoglu // *Catal. Rev. Sci. and Eng.* – 2011. – V. 53. – P. 199-255.
4. Ito, E. On novel processes for removing sulfur from refinery streams / E. Ito, J.A. Rob van Veen // *Catalysis Today*. – 2006. – V. 116. – P. 446-460.
5. Rang, H. Advances in desulfurization research of liquid fuel / H. Rang, J. Kann, V. Oja // *Oil Shale*. – 2006. – V. 23. – P. 164-176.
6. Тараканова, А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья / А.В. Тараканова, А.В. Анисимов // *Российский химический журнал*. – 2008. – № 4. – С. 32-40.
7. Шарипов, А.Х. Окислительное обессеривание дизельного топлива (обзор) / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин // *Нефтехимия*. – 2005. – Т. 45. – С. 403-410.
8. Патент №2291859 РФ. Способ окисления сульфидов нефти РФ / В.Р. Нигматуллин, В.А. Шарипов, А.Х. Шарипов, И.Р. Нигматуллин, Р.Р. Мухаметова. Опубликовано: 20.01.2007.
9. Лихтеров, Н.М. Особенности озонирования средних дистиллятов нефти / Н.М. Лихтеров, В.В. Лунин, В.Н. Торховский, Д.С. Сазонов, Е.С. Васильева, О.И. Кирилов // *Химия и технология топлив и масел* – 2006. – № 4. – С. 18-21.



10. Кривцов, Е.Б. Превращения сернистых соединений и ароматических углеводородов дизельных фракций нефтей в процессах окислительного обессеривания / Диссертация на соискание степени кандидата химических наук 02.00.13 – Томск. – 2011. – 115 с.
11. Кривцов, Е.Б. Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озонкислородной смесью / Е.Б. Кривцов, А. К. Головки // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т.321. – С. 157-161.
12. Patent #3595778A US. Desulfurization process including an oxidation step with ozone and a vanadium catalyst / S. Herbstman, T. C. Mead, R. D. Smetana. Published: 27.07.1971.
13. Patent #3341448A US. Desulphurization of hydrocarbons using oxidative and hydrotreatments. / J.F. Ford, T.A. Rayne, D.G. Adlington. Published: 12.09.1967.
14. Gao, L. Hydrotalcite-like Compounds Derived CuZnAl Oxide Catalysts for Aerobic Oxidative Removal of Gasoline-Range Organosulfur Compounds / L. Gao, Y. Tang, Q., Ye Liu, Y. Lu. // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – P.624-630.
15. Lu, Y. Aerobic Oxidative Desulfurization: A Promising Approach for Sulfur Removal from Fuels / Y. Lu, Ya Wang, L. Gao, J. Chen, J. Mao, Q. Xue, Ye Liu, H. Wu, G. Gao, M. He. // ChemSusChem. – 2008. – V. 1. – P. 302-306.
16. Levy, R.E. Oxidative Desulfurization is an Attractive Option for Producing ULS Products / ERTC 7th Annual Meeting – Paris – 2002.
17. Levy, R.E. Unipure's breakthrough technologies for cost effective desulfurization of crudes and refined products / R.E. Levy, A.S. Rappas, V.P. Nero, S.J. DeCanio / World Petrol. Congr. Proc. – 2002. – V.3. – P.339–340.
18. Levy, R.E. Refining: the oxidative route to ULS production / R.E. Levy // Petrol. Technol. Quart. – 2003. – V. 8. – P. 53–58.

19. Большаков, Г.Ф. Сераорганические соединения нефти [текст] / Г.Ф. Большаков – Новосибирск: Наука, 1986. – 248 с.
20. Харлампыди, Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации / Х.Э. Харлампыди // Химия. – 2000. – Т. 6. – С. 42-46.
21. Ляпина, Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов [текст] / Н.К. Ляпина – Москва: Наука, 1984. – 120 с.
22. Оболенцев, Р.Д. Сераорганические соединения нефти Уралоповолжья и Сибири [текст] / Р. Д. Оболенцев, А. Я. Байкова – Москва: Наука, 1973. – 263 с.
23. Andari, M. Kinetics of individual sulfur compounds in deep desulfurization of Kuwait diesel oil / M. Andari, F. Abuseedo, A. Stanislaus, H. Qabazard // Fuel – 1996. – V. 75. –P. 1664-1670.
24. Knudsen, K.G. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel / K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe // Appl. Catal. A: Gen. – 1999. – V.189. – P. 205-215.
25. Landau, M.V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils / M.V. Landau // Catal Today – 1997. – V. 36. – P. 393-429.
26. Qabazard, H. Comparison between the performance of conventional and high-metal Co–Mo and Ni–Mo catalysts in deep desulfurization of Kuwait atmospheric gas oil / H. Qabazard, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, M. Andari, M. Absi-Halabi // Fuel Sci. Technol. Int. – 1995. – V. 13. – P. 1135-1151.
27. Капустин, В.М. Химия и технология переработки нефти [текст] / В.М. Капустин, М.Г. Рудин – Москва, 2013г. – 496 с.
28. Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки [текст] / Р.А. Мейерс – Спб.: ЦОП «Профессия», 2011 – 944 с.
29. Грузе, В.А. Технология переработки нефти [текст] / В. А. Грузе, Д. Р. Стивенс – Ленинград, 1964 – 607 с.

30. Никульшин, П.А. Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук – Самара – 2015 – 476 с.
31. Topsøe, H. Hydrotreating catalysis. Science and technology / H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth // *Catalysis - Science and Technology* – 1996. – V. 11. – P. 1-269.
32. Parijs, I.A Kinetics of the hydrodesulfurization on a cobaltmolybdenum/ $\gamma$ -alumina catalyst. 2. Kinetics of the hydrogenolysis of benzothiophene. / I.A. Parijs, G.F. Froment, // *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.* 1986. – V. 25. – P. 437-443.
33. Broderick, D. H. The sulfided cobalt-molybdenum/galumina catalyst: Evidence of structural changes during hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / D. H. Broderick, G.C.A. Schuit, B.C. Gates // *J. Catal.* – 1978. – V.54. – P.94-97.
34. Дуплякин, В.К. Современные проблемы российской нефтепереработки и отдельные задачи ее развития. / В.К. Дуплякин // *Рос. хим. ж.* – 2008. – Т.51. – С. 11-22.
35. Whitehurst, D.D. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. / D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida // *Adv. Catal.* 1998. – V. 42. – P. 345-471.
36. Michaud, P. J. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. / P. J. Michaud, L. Lemberon, G.Pérot // *Appl. Catal. A: General.* – 1998. – 169. – P. 343-353.
37. Gates, B.C. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. / B.C. Gates, H. Topsøe // *Polyhedron* – 1997. – V. 16. – P. 3213-3217.

38. Egorova, M. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / M.Egorova, R.Prins // *J. Catal.* – 2004. – V. 224. – P. 278-287.
39. Egorova, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / M.Egorova, R.Prins // *J. Catal.* – 2004. – V. 225. – P. 417-427.
40. Zannikos, F. Removal of sulfur containing compound from model using oxidation and solvent extraction technique/ F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas // *Fuel Process. Technol.* – 1998. – V. 87. – P. 220-250.
41. Yua, G.X. Oxidative modification of rice hull based carbon for dibenzothiophene adsorptive removal / G.X. Yua, M. Jin, J. Sun, X.L. Zhou, L.F. Chen, J.A. Wang // *Catal. Today* – 2013. – V. 12. – P. 31-37.
42. Babich, I. V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review / I.V Babich, J.A. Moulijn // *Fuel* – 2003. – V. 82. – P. 607-631.
43. Zhou, A.N. Liquid-Phase Adsorption of Multi-Ring Thiophenic Sulfur Compounds on Carbon Materials with Different Surface Properties / A.N. Zhou, X.L. Ma, C.S. Song // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V. 110. – P. 4699-4707.
44. Selvavathi, V. Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems / V. Selvavathi, V. Chidambaram, A. Meenakshisundaram, B. Sairam, B. Sivasankar // *Catalysis Today* – 2009. – V. 141. – P. 99-102
45. Sereydych, M. Role of microporosity and surface chemistry in adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene on polymer-derived activated carbons / M. Sereydych, E. Deliyanni, T.J. Bandosz // *Fuel* – 2010. – V. 89. – P. 1499-1507.

46. Seredych, M. Removal of dibenzothiophenes from model diesel fuel on sulfur rich activated carbons / M. Seredych, T.J. Bandoz // *Appl. Catal. B Environ.* – 2011. – V. 106. – P. 133-141.
47. Salem, A.B.S.H. Naphtha Desulfurization by Adsorption / A.B.S.H. Salem // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1994. – V. 33. – P. 336-340.
48. Velu, S. Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Based Adsorbents / S. Velu, X.L. Ma, C.S. Song // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – P. 5293-5304.
49. Velu, S. Desulfurization of JP-8 Jet Fuel by Selective Adsorption Over a Ni-based Adsorbent for Micro Solid Oxide Fuel Cells / S.Velu, X. Ma, C.S. Song, M. Namazian, S. Sethuraman, G. Venkataraman // *Energy & Fuels* – 2005. – V. 19. – P. 1116-1125.
50. Hernandez-Maldonado, A.J. Desulfurization of Diesel Fuels by Adsorption via  $\pi$ -complexation with Vapor-Phase Exchanged Cu(I)-Y Zeolites / A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P.992-993.
51. Hernandez-Maldonado, A.J. Desulfurization of transportation fuels by  $\pi$ -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites // A.J. Hernandez-Maldonado, F. H. Yang, G. Qi, R. T. Yang // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2005. – V. 56. – P. 111–126.
52. Ma, X.L. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over nickel-based adsorbent for fuel cell applications / X.L. Ma, M. Sprague, C.S. Song // *Ind Eng Chem Res.* – 2005. – V. 44. – P. 5768-5775.
53. Watanabe, S. New Ceria-based Selective Adsorbents for Removing Sulfur from Gasoline / S. Watanabe, S. Velu, X. Ma, C.S. Song // *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* – 2003. – V. 48. – P. 695-696.
54. Blanco-Brieva, G. Effectiveness of metal–organic frameworks for removal of refractory organo-sulfur compound present in liquid fuels / G. Blanco-Brieva, J.M. Campos-Martin, S.M. Al-Zahrani, J.L.G. Fierro // *Fuel.* – 2011. – V. 90. – P. 190-197.

55. Cychosz, K.A. Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: removal of organosulfur compounds / K.A. Cychosz, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger. // *J Am Chem Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 6938-6939.
56. Van de Voorde, B. Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase / B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, D. De Vos // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 5766-5788.
57. Silva, P. Multifunctional metalorganic frameworks: from academia to industrial applications / P. Silva, S.M.F. Vilela, J.P.C. Tome, F.A. Almeida Paz // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 6774-6803.
58. Khan, N. A. Adsorptive desulfurization using Cu–Ce/metal–organic framework: Improved performance based on synergy between Cu and Ce / N.A. Khan, M. K. Chang, H. J. Sung // *Chemical Engineering Journal.* – 2017. – V. 311. – P. 20-27.
59. Shen, Y. Selective adsorption for removing sulfur: a potential ultra-deep desulfurization approach of jet fuels / Y. Shen, P. Li, X.Xu, H.Liu // *The Royal Society of Chemistry.* – 2012. – V. 2. – P. 1700–1711.
60. Bhandari, V.M. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites V. M. Bhandari, H.K. Chang, J.G. Park, S.-S. Han, S.-H. Cho, J.-N. Kim // *Chemical Engineering Science* 2006. – V. 61. – P. 2599-2608.
61. Xue, M. Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurized gasoline and diesel oil / M. Xue, R.Chitrakar, K. Sakane, T.Hirotsu, K. Ooi, Y.Yoshimura, M.Toba, F. Qi // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2006. – V. 298. – P. 535-542.
62. Zhang, Z.Y. Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites / Z.Y. Zhang, T.B. Shi, C.Z. Jia, W.J. Ji, Y. Chen, M.Y. He // *Appl. Catal. B Environ.* – 2008. – V. 82. – P. 1–10.
63. Laan, J.V. [электронный ресурс] / J. V. Laan // *ConocoPhillips S Zorb Gasoline Sulfur Removal Technology: Unique Chemistry, Proven*

Performance, and Optimized Design. Режим доступа:  
<http://www.icheh.com/Files/Posts/Portal1/S-Zorb.pdf>

64. Patent #5753102 US Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil / I. Funakoshi, T. Aida. Published: 19.05.1998.
65. Cheng, S.S. Ultra clean fuels via modified process with room temperature ionic liquid (rtil) & solid catalyst polishing / Doctor Of Philosophy (Environmental Engineering) – 2008.
66. Bailes, P.J. Solvent extraction in an electrostatic field / P.J. Bailes // *Ind. Eng. Chem.* – 1981. – V. 20. – P. 564-570.
67. Toteva, L. Extractive dearomatization and desulphurization of a distillate gasoil cut with dimethylformamide / L. Toteva, P. Topalova, Manolova // *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* – 2007. – V. 42. – P. 17-20.
68. Bosmann, A. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids / A. Bosmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 23. – P. 2494–2495.
69. Huang, C.P. Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids / C.P. Huang, B.H. Chen, J. Zhang, Z.C. Liu, Y.X. Li // *Energy Fuels.* – 2004. – V. 18. – P. 1862-1864.
70. Zhang, W. Z. Deep oxidative desulfurization of fuels by Fenton-like reagent in ionic liquids / W.Z. Zhang, H. Li, W. Jiang, Y. Jiang, W. Huang, Y. Yan // *Green Chem.* – 2009. – V. 11. – P. 1801-1807.
71. Gaon, H. Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids / H. Gaon, Y. Li, Y. Wu, M. Luo, Q. Li, J. Xing, H. Liu // *Energy Fuels.* – 2009. – V. 23. – P. 2690-2694.
72. Jess, A. Deep desulfurization of fuels by extraction with ionic liquids. ПИВ: fundamentals, progress, challenges and opportunities / A. Jess, J. Esser // *Transform. Process.* – 2005. – V. 902. – P.83-96.
73. Лукьяница, В.Г. Окислительные потенциалы органических сернистых соединений / В.Г. Лукьяница, Г.Д. Гальперн // *Известия АН-СССР, ОХН.* – 1956. – № 1. – С. 130-131.

74. De Filippis P. Oxidative Desulfurization: Oxidation Reactivity of Sulfur Compounds in Different Organic Matrixes / P. De Filippis, M. Scarsella // *Energy and Fuels*. – 2003. – V. 17. –P. 1452-1455.
75. Yan, X.-M Synthesis and catalytic properties of mesoporous phosphotungstic acid/SiO<sub>2</sub> in a self-generated acidic environment by evaporation-induced self-assembly / X.-M. Yan, J.-H. Lei, D. Liu, Y.-Ch. Wu, W. Liu // *Materials Research Bulletin*. – 2007. – V. 42. – P. 1905-1913.
76. Ishihara, A. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process / A. Ishihara, D. Wang, Fr. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe // *Appl. Catal., A: General*. – 2005. – V. 279. – P. 279-287.
77. Hulea, V. Mild Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-Containing Molecular Sieves - A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels / V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet // *J. Catal.* – 2001. – V. 198. – P. 179-186.
78. Patent #6402940B1 US. Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels / A.S. Rappas. Published: 11.07.2002.
79. Patent #0565324A1 EP. Method of recovering organic sulfur compound from liquid oil / T. Aida. Published: 13.09.1993.
80. Otsuki, S. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels*. – 2000. – V. 14. – P. 1232-1239.
81. Yu, G. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon / G. Yu, S. Lu, H. Chen, Z. Zhu // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – P. 2285-2294.
82. Aida, T. Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel / T. Aida, D. Yamamoto, M. Iwata, K. Sakata // *Rev. Heteroatom Chem.* – 2000. – V. 22. – P. 241–256.



83. Tam, P.S. Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield / P.S. Tam, J.R. Kittrell, J.W. Eldridge // *Ind Eng Chem Res.* – 1990. – V. 29. – P. 321–324.
84. Yu, G.X. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid / G.X. Yu, S.X. Lu, H. Chen, Z.N. Zhu // *Energy Fuels.* – 2005. – V. 19. – P. 447-452.
85. Dehkordi, A.M. Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene / A.M. Dehkordi, Z. Kiaei, M. A. Sobati // *Fuel Processing Technology.* – 2009. – V. 90. – P. 435-445.
86. Moreau, P. Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites / P. Moreau, V. Hulea, S. Gomez, D. Brunel, F. Di Renzo // *Appl. Catal. A Gen.* – 1997. – V. 155. – P. 253–263.
87. De Filippis, P. Functionalized Hexagonal Mesoporous Silica as an Oxidizing Agent for the Oxidative Desulfurization of Organosulfur Compounds / P. De Filippis, M. Scarsella // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47. – P. 973-975.
88. Heimlich, B.N. Kinetics and mechanism of the oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solution: Oxidation by aqueous hydrogen peroxide-acetic acid mixtures / B.N. Heimlich, T. Wallace // *Tetrahedron.* – 1966. – V. 22. – P. 3571-3579.
89. Zannikos, F. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction / F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas // *Fuel Process. Technol.* – 1995. – V. 42. – P. 35-45.
90. Lo, W.-H. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids / W.-H. Lo, H.-Y. Yang, G.-T. Wei // *Green Chemistry.* – 2003. – V. 5. – P. 639–642.
91. Yazu, K. Oxidative Desulfurization of Diesel Oil with Hydrogen Peroxide in the Presence of Acid Catalyst in Diesel Oil/Acetic Acid Biphasic System / K. Yazu, M. Makino, K. Ukegawa // *Chem. Lett.* – 2004. – V. 33. – P. 1306-1307.

92. Nehlseh, J. Oxidation of Aliphatic and Aromatic Sulfides Using Sulfuric Acid / J. Nehlseh, J. Benziger, I. Kerrekidis // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – V. 45. – P. 518-524.
93. Te, M. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems / M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 219. – P. 267-280.
94. Yazu, K. Requirement of Polar Organic Solvents for Photosensitized Oxidation of Dibenzothiophenes and Biphasic Photooxidative Desulfurization of Light Gas Oil / K. Yazu, Y. Yamamoto, K. Miki, K. Ukegawa // *J. Oleo. Sci.* – 2001. – V. 50. – P. 521-525.
95. Vincent, S. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides by atmospheric oxygen and aldehyde catalysed by Ni complexes / S. Vincent, C. Lion, M. Hedayatullah, A. Challier // *Phosphorus Sulfur and Silicon.* – 1994. – V. 92. – P. 189-192.
96. Torres-Garcia, E. Influence of surface phenomena in oxidative desulfurization with WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts / E. Torres-Garcia, G. Canizal, S. Velumani, L. F. Ramirez-Verduzco, F. Murrieta-Guevara, J. A. Ascencio // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 2037-2040.
97. Cortes-Jacome, M.A. WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts via Titania Nanotubes for the Oxidation of Dibenzothiophene / M.A. Cortes-Jacome, M. Morales, C. Angeles-Chavez, L.F. Ramirez-Verduzco, E. Lopez-Salinas, J.A. Toledo-Antonio // *Chem.Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 6605-6614.
98. Drago, R. S. Molybdate and Tungstate Doped Porous Carbons as Hydrogen Peroxide Activation Catalysts for Sulfide Oxidations / R. S. Drago, D. S. Burns // *J. Catal.* – 1997. – V. 166. – P. 377-379.
99. Caero, L.C. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst / L. C. Caero, E. Hernandez, F. Pedraza, F. Murrieta // *Catal. Today.* – 2005. – V. 107–108. – P. 564–569.

100. Caero, L. C. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts / L. C. Caero, H. Gomez-Bernal, A. Fraustro-Cuevas, H. D. Guerra-Gomez, R. Cuevas-Garcia // *Catal. Today.* – 2008. – V. 133-135. – P. 244-254.
101. Gomez-Bernal, H. Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel / H. Gomez-Bernal, L. Cedeno-Caero, A. Gutierrez-Alejandre // *Catal. Today.* – 2009. – V. 142. – P. 227-233.
102. Li, C. Selective oxidations on recoverable catalysts assembled in emulsions / C. Li, J. Gao, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Jing // *Top. Catal.* – 2005. – V. 35. – P. 169-175.
103. Wang, D. Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide / D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe // *Appl. Catal. A: General.* – 2003. – V. 253. – P. 91-99.
104. Zapata, B. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide / B. Zapata, F. Pedraza, M. A. Valenzuela // *Catal Today.* – 2005. – V. 106. – P. 219-221.
105. Zhu, W. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids / W. Zhu, H. Li, X. Jiang, Y. Yan, J. Lu, J. Xia // *Energy Fuels.* – 2007. – V. 21. – P. 2514-2516.
106. Prasad, V.V.D.N. Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts / V.V.D.N. Prasad, K.-E. Jeong, H.-J. Chae, C.-U. Kim, S.-Y. Jeong // *Catal Commun.* – 2008. – V. 9. – P. 1966-1969.
107. Selvavathi, V. Kinetics of Oxidative Desulfurization of Sulfur Compounds in Diesel Fuel / V. Selvavathi, A. Meenakshisundaram, B. Sairam, and B. Sivasankar // *Pet. Sci. Tech.* – 2008. – V. 26. – P. 208-216.
108. Garcia-Gutierrez, J. L. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  / J. L. Garcia-Gutierrez, G. A. Fuentes, M. E. Hernandez-Teran, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jimenez-Cruz // *Appl. Catal. A.* – 2006. – V. 305. – P. 15-20
109. Si, X. Oxidative Desulfurization of Model Oil over Au/Ti-MWW / X. Si, S. Cheng, Y. Lu, G. Gao, M.-Y. He // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 122. – P. 321–324.
110. Патент №2233862 РФ. Непрерывный способ окислительного десульфирования ископаемых топлив при помощи ультразвука и его продукты / Р.В. Гуннерман. Опубликовано: 10.08.2004.
111. Патент №2235754 РФ. Способ окислительного обессеривания ископаемых топлив с помощью ультразвука / Т.Ф. Ен, Х. Мей, С.Х.-М. Лу. Опубликовано: 10.09.2004.
112. [Электронный ресурс] / SulphCo “Oxidative Desulfurization” IAEE Houston Chapter June 11 // Режим доступа: [https://www.usaee.org/chapters/documents/Houston\\_090611.pdf](https://www.usaee.org/chapters/documents/Houston_090611.pdf)
113. Гриднева, Е.С. Десульфурация нефтепродуктов под действием ультразвука // Диссертация на соискание степени кандидата технических наук 05.17.08 – Москва – 2010. – 136 с.
114. Franchina, F. A. Determination of aromatic sulphur compounds in heavy gas oil by using (low-)flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry / F. A. Franchina, M. E. Machado, P.Q. Tranchida, C. A. Zini, E.B. Caramao, L. Mondello // *Journal of Chromatography A.* – 2015. – V. 1387. – P. 86–94.
115. Scofield, J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV / J.H. Scofield // *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* – 1976. – V. 8. – P. 129-137.
116. [Электронный ресурс] // Режим доступа: [www.casaxps.com](http://www.casaxps.com)
117. Ismagilov, Z.R. Development of catalytic technologies for purification of gases from hydrogen sulfide based on direct selective catalytic oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  to elemental sulfur / Z.R. Ismagilov, S.R. Khairulin, M.A. Kerzhentsev,

- A.M. Mazgarov, A.F. Vildanov // Eurasian Chemico-Technol. J. – 1999. – V. 1. – P. 49-56.
118. Ganesan, K. Reactions of Benzyl Alcohol over Oxide Catalysts: A Novel Condensation to Form Anthracene / K. Ganesan, C. N. Pillai // J. Catal. – 1989. – V. 119. – P. 8-13.
119. Cai, H. Coke formation in steam crackers for ethylene production / H. Cai, A. Krzywicki, M.C. Oballa // Chemical Engineering and Processing. – 2002. – V. 41. – P. 199–214.
120. Barbier, J. Deactivation of reforming catalysts by coking – a review / J. Barbier // Appl. Catal. – 1986. – V. 23. – P. 225-243.
121. Pearton, S.J. Recent progress in processing and properties of ZnO / S.J. Pearton, D.J. Norton, K. Ip, Y.W. Heo // Progress in Mater. Sci. – 2005. – V. 50. – P. 293–340.
122. Marabelli, F. Optical gap of CuO / F. Marabelli, G.B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P. 1433-1436.
123. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений [текст] / Э. Ливер – Москва: Мир, 1987. – 493 с.
124. Borgohain, K. Formation of Single-phase CuO Quantum Particles / K. Borgohain, S. Mahamuni // J. Mater. Res. – 2002. – V. 17. – P. 1220-1223.
125. Mohaghegh, N. Nano sized ZnO composites: Preparation, characterization and application as photocatalysts for degradation of AB92 azo dye / N. Mohaghegh, M. Tasviri, E. Rahimi, M.R. Gholami // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2014. – V. 21. – P. 167-179.
126. El-Shobaky, G.A. Solid-solid interaction in CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under varying conditions / G.A. El-Shobaky, A.S. Ahmed, G.A. Fagal, M. Mokhtar // Thermochim. Acta. – 1998. – V. 319. – P. 67-74.
127. Zawadzki, M. Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper-containing ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels / M. Zawadzki, W. Staszak, F.E. Lopez-Suarez, M.J. Illan-Gomez, A. Bueno-Lopez // Appl. Catal. A. General. – 2009. – V. 371. – P. 92-98.

128. El-Shobaky, G.A. Effect of ZnO on surface and catalytic properties of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / G.A. El-Shobaky, G.A. Fagal, M. Mokhtar // *Appl. Catal. A. General.* – 1997. – V. 155. – P. 167-178.
129. Rodriguez, J.A. Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: in situ time-resolved XRD studies / J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M. Perez, A.I. Frenkel // *Catal. Lett.* – 2003. – V. 85. – P. 247-254.
130. Gao, L. Base-Free Catalytic Aerobic Oxidation of Mercaptans for Gasoline Sweetening over HTLcs-Derived CuZnAl Catalyst / L. Gao, Q. Xue, Y. Liu, Y. Lu // *AIChE J.* 2009. – V. 55. – P. 3214-3220.
131. Корябкина, Н.А. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив XX. Термостабильность и другие свойства системы CeO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Н.А. Корябкина, Р.А. Шкрабина, В.А. Ушаков, З.Р. Исмагилов // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 44. – С. 728-735.
132. Wang, Z. Influence of magnesia modification on the properties of copper oxide supported on  $\gamma$ -alumina / Z. Wang, H. Wan, B. Liu, X. Zhao, X. Li, H. Zhu, X. Xu, F. Ji, K. Sun, L. Dong, Y. Chen // *J. Colloid and Interface Science.* – 2008. – V. 320. – P. 520-526.
133. Moretti, E. Catalytic purification of hydrogen streams by PROX on Cu supported on an organized mesoporous ceria-modified alumina / E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2007. – V. 72. – P. 149-156.
134. Yu, Q. Effects of Ce/Zr ratio on the reducibility, adsorption and catalytic activity of CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO reduction by CO / Q. Yu, L. Liu, L. Dong, D. Li, B. Liu, F. Gao, K. Sun, L. Donga, Y. Chen // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2010. – V. 96. – P. 350-360.
135. Yu, Q. Effect of ZrO<sub>2</sub> addition method on the activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported CuO for NO reduction with CO: Impregnation vs. Coprecipitation / Q. Yu, X. Yao, H. Zhang, F. Gao, L. Dong. // *Applied Catalysis A: General.* – 2012. – V. 423–424. – P. 42-51.

136. Dow, W.-P. TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/g-alumina-supported copper oxide catalyst / W.-P. Dow, Y.-P. Wang, T.-J. Huang // *Applied Catalysis A:General*. – 2000. – V. 190. – P. 25-34.
137. Damyanova, S. Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina / S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro // *J. Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 10635-10647.
138. Bang, Y. Hydrogen production by steam reforming of simulated liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous phosphorus-modified alumina xerogel / Y. Bang, S.J. Han, J. Yoo, J.H. Choi, J.K. Lee, J. H. Song, J. Lee, I.K. Song // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 148-149. – P. 269-280.
139. Tikhov, S. F. Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copper-alumina oxide system. Nature of aging in oxidizing reaction media. / S. F. Tikhov, V. A. Sadykov, G. N. Kryukova, E. A. Paukshtis, V. V. Popovskii, T. G. Starostina, V. F. Anufrienko, V. A. Razdobarov, N. N. Bulgakov, A. V. Kalinkin. // *J. Catalysis*. – 1992. – V. 134. – P. 506-524.
140. Лохов, Ю.А. Изучение состояния катионов переходных металлов на поверхности катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-тестов (CO, NO). II. Восстановленные центры на поверхности медьсодержащих катализаторов / Ю. А. Лохов, А. А. Давыдов // *Кинетика и катализ*. – 1979. – Т. 20. – С. 1498-1503.
141. Давыдов, А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А.А. Давыдов – Новосибирск: Наука, 1984 – 248 с.
142. Паукштис, Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе / Е.А. Паукштис – Новосибирск: Наука, 1992 – 255 с.
143. Turco, M. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

- from a hydrotalcite-like LDH precursor / M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca // *J. Catal.* – 2004. – V. 228 – P. 43-55.
144. Ni, J. Carbon deposition on borated alumina supported nano-sized Ni catalysts for dry reforming of CH<sub>4</sub> / J. Ni, L. Chen, J. Lin, S. Kawi // *Nano Energy.* – 2012. – V. 1. – P. 674–686.
145. Ferdous, D. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus Part I. Synthesis and characterization / D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2004. – V. 260. – P. 137–151.
146. Colorio, G. Partial oxidation of ethane over alumina-boria catalysts / G. Colorio, J.C. Vadrine, A. Auroux, B. Bonnetot // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1996. – V. 137. – P. 55-68.
147. Saih, Y. Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / Y. Saih, K. Segawa // *Applied Catalysis A: General.* – 2009. – V. 353. – P. 258–265.
148. Li, S. Synthesis of hydrophobic zinc borate nanoflakes and its effect on flame retardant properties of polyethylene / S. Li, B. Long, Z. Wang, Y. Tian, Y. Zheng, Q. Zhang // *J. Solid State Chemistry.* – 2010. – V. 183. – P. 957–962.
149. Stefan, R. The effect of copper ions addition on structural and optical properties of zinc borate glasses / R. Stefan, E. Culea, P. Pascuta // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2012. – V. 358. – P. 839–846.
150. Li, L. X-ray photoelectron spectroscopy study and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films / L. Li, L. Fang, X.J. Zhou, Z.Y. Liu, L. Zhao, S. Jiang // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2009. – V. 173. – P. 7-11.
151. Chen, W. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts / W. Chen, F. Mauge, J. V. Gestel, H. Nie, D. Li, X. Long // *J. Catal.* – 2013. – V. 304. – P. 47-62.



152. Hasser, H. FTIR study of CO adsorption on molybdena-alumina catalysts for surface characterization / H. Hasser, A. Redey, T. Yuzhakova, Z.N. Toth, T. Ollar // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2007. – V. 92. – P. 329-335.
153. Jang, J.-H. Redox Behavior of CuZSM-5 Catalysts: FTIR Investigations of Reactions of Adsorbed NO and CO / J.-H. Jang, J.L. d'Itri, W.K. Hall // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 9416-9420.
154. Jiang, Z. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils / Z. Jiang, H. Lu, Y. Zhang, C. Li // *Chin. J. Catal.* – 2011. – V. 32. – P. 707-715.
155. Кривцов, Е. Б. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода-муравьиная кислота / Е. Б. Кривцов, А. К. Головки // *Нефтехимия.* – 2014. – Т. 54. – С. 52-58.
156. Гетероциклические соединения. Т. II. [текст] / Ред. Р. Эльдерфилд – Москва: Издательство иностранная литература, 1954 – 437 с.
157. Cho, K.-S. Effects of nitrogen compounds, aromatics, and aprotic solvents on the oxidative desulfurization (ODS) of light cycle oil over Ti-SBA-15 catalyst / K.-S. Cho, Y.-K. Lee // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2014. – V. 147. – P. 35-42.
158. Caero, C. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process / C. Caero, F. Jorge, A. Navaro, A. Gutierrez-Alejandre // *Cat. Tod.* – 2006. – V. 116. – P. 562-568.
159. Flego, C. Characterization of  $\gamma$ -alumina and borated alumina catalysts / C. Flego, W.O. Parker // *Appl. Catal. A.* – 1999. – V. 185. – P. 137-152.
160. Delmastro, A. Characterization of Microporous Amorphous Alumina-Boria / A. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 2065-2070.
161. Sibeijin, M. On the Nature and Formation of the Active Sites in  $\text{Re}_2\text{O}_7$  Metathesis Catalysts Supported on Borated Alumina / M. Sibeijin, J.A.R. van Veen, A. Blik, J.A. Moulijn // *J. Catal.* – 1994. – V. 145. – P. 416-428.

162. Gong, L. Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films / L. Gong, Z. Ye, J. Lu, L. Zhu, J. Huang, X. Gu, B. Zhao // *Vacuum*. – 2010. – V. 84. – P. 947-952.
163. Venugopal, A. Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M = Ga, La, Y, Zr) and -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The role of modifier / A. Venugopal, J. Palgunadi, J.K. Deog, O.-S. Joo, C.-H. Shin // *J. Mol. Catal. A*. – 2009. – V. 302. – P. 20-27.
164. Otamiri, J. C. Ammoxidation of toluene by YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> and copper oxides. Activity and XPS studies / J. C. Otamiri, S. L. T. Andersson, A. Andersson // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 65. – P. 159-174.
165. Bukhtiyarov, V.I. X-ray photoelectron spectroscopy as a tool for in-situ study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions / V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin // *Top. Catal.* – 2005. – V. 32. – P. 3-15.
166. Arzac, G.M. New insights into the synergistic effect in bimetallic-boron catalysts for hydrogen generation: The Co-Ru-B system as a case study / G.M. Arzac, T.C. Rojas, A. Fernández // *Appl. Catal. B*. – 2012. – V. 128. – P. 39-47.
167. Ong, C.W. X-ray photoemission spectroscopy of nonmetallic materials: Electronic structures of boron and B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / C.W. Ong, H. Huang, B. Zheng, R.W.M. Kwok, Y.Y. Hui, W.M. Lau // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 3527-3534.
168. Olsson, C.-O.A. Angle-resolved XPS analysis of molybdenum and tungsten in passive films on stainless steel PVD alloys / C.-O.A. Olsson, H.-J. Mathieu, D. Landolt // *Surf. Interface Anal.* – 2002. – V. 34. – P. 130-134.
169. Zhiyong, Y. ZnSO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes / Y. Zhiyong, M. Bensimon, V. Sarria, I. Stolitchnov, W. Jardim, D. Laub, E. Mielczarski, J. Mielczarski, L. Kiwi-Minsker, J. Kiwi // *Appl. Catal. B*. – 2007. – V. 76. – P. 185-195.

170. Lu, S. W. Photoluminescence and XPS analyses of Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanocrystals embedded in sol-gel derived hybrid coatings / S. W. Lu, H. K. Schmidt // Mater. Res. Bull. – 2008. – V. 43. – P. 583-589.
171. Bär, M. Formation of a ZnS/Zn(S, O) bilayer buffer on CuInS<sub>2</sub> thin film solar cell absorbers by chemical bath deposition / M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, N. Allsop, I. L. H.-W. Schock, M. C. Lux-Steiner // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 99. – P. 123503-1-9.
172. Susac, D. Characterization of FeS<sub>2</sub>-Based Thin Films as Model Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction / D. Susac, L. Zhu, M. Teo, A. Sode, K. C. Wong, P. C. Wong, R. R. Parsons, D. Bizzotto, K. A. R. Mitchell, S. A. Campbell // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P. 18715-18723.
173. Appay, M.-D. High-resolution electron microscopic, spectroscopic, and catalytic studies of intentionally sulfided Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> catalysts / M.-D. Appay, J.-M. Manoli, C. Potvin, M. Muhler, U. Wild, O. Pozdnyakova, Z. Paal, // J. Catal. – 2004. – V. 222. – P. 419-428.
174. Ma, H. Synthesis of visible light responsive ZnO–ZnS/C photocatalyst by simple carbothermal reduction / H. Ma, J. Han, Y. Fu, Y. Song, C. Yu, X. Dong // Appl. Catal. B. – 2011. – V. 102. – P. 417-423.
175. Patent application №0028822A1 US. Catalytic compositions useful in removal of sulfur compounds from gaseous hydrocarbons, processes for making these and uses thereof / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
176. Patent №8920635B2 US. Targeted desulfurization process and apparatus integrating gas phase oxidative desulfurization and hydrodesulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
177. Patent №8906227B2 US. Mild hydrodesulfurization integrating gas phase catalytic oxidation to produce fuels having an ultra-low level of organosulfur

- compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
178. Patent application №2016/14/987141 US. Methods for gas phase oxidative desulphurization of hydrocarbons using CuZnAl catalysts promoted with group VIB metal oxides / O.R. Koseoglu, Y. Jin, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, A.V. Salnikov, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
  179. Patent Application №2013116338A1 WO. Mild hydrodesulfurization integrating gas phase catalytic oxidation to produce fuels having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
  180. Patent №104204146B CN. Integrated fuel mild hydrodesulfurization catalytic vapor phase oxidation to produce ultra-low levels of organic sulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
  181. Patent №2809747A1 EP. Mild hydrodesulfurization integrating gas phase catalytic oxidation to produce fuels having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
  182. Patent Application №1020147024692 KR. Mild hydrodesulfurization integrating gas phase catalytic oxidation to produce fuels having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
  183. Patent №3118281A1 EP. Apparatus integrating gas phase oxidative desulfurization and hydrodesulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
  184. Patent Application №20150105905 KR. Targeted desulfurization process and apparatus integrating gas phase oxidative desulfurization and hydrodesulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of

- organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
185. Patent Application №2013015889A1 WO. Catalytic compositions useful in removal of sulfur compounds from gaseous hydrocarbons, processes for making these and uses thereof / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
186. Patent Application №104136116A CN. Catalytic compositions useful in removal of sulfur compounds from gaseous hydrocarbons, processes for making these and uses thereof / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
187. Patent Application №2014109777 WO. Targeted desulfurization process and apparatus integrating gas phase oxidative desulfurization and hydrodesulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
188. Patent №104245893A CN. Targeted desulfurization process and apparatus integrating gas phase oxidative desulfurization and hydrodesulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
189. Patent №2823021A1 EP. Targeted desulfurization process and apparatus integrating gas phase oxidative desulfurization and hydrodesulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of organosulfur compounds / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.
190. Patent Application №2736636A1 EP. Catalytic compositions useful in removal of sulfur compounds from gaseous hydrocarbons, processes for making these and uses thereof / A. Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.

191. Patent Application №1020147005037 KR. Catalytic compositions useful in removal of sulfur compounds from gaseous hydrocarbons, processes for making these and uses thereof / A.Bourane, O.R. Koseoglu, Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon.