

## ОКИСЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2023 г. К. П. Геворгян<sup>1</sup>, П. Д. Поликарпова<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 199991 Россия*

*\*E-mail: polikarpova-polina@rambler.ru*

Поступила в редакцию 27 января 2023 г.

После доработки 31 марта 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

В работе исследовано окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных молибденсодержащих катализаторов. Проведено исследование зависимости величины конверсии дибензотиофена (ДБТ) в процессе окисления от состава катализатора и условий проведения реакции. Применение гипохлорита натрия в сочетании с амфифильным катализатором, содержащим гептамолибдат анион, позволяет окислять сернистые соединения уже при комнатной температуре. В выбранных оптимальных условиях (мольное соотношение окислитель : сера 4 : 1, дозировка катализатора 0.5 мас. %, 1 мл ацетонитрила) удается достичь 100% конверсии ДБТ до сульфона всего за 10 мин окисления. Доказано, что добавление ацетонитрила в реакционную смесь позволяет минимизировать агрегацию частиц катализатора и повысить эффективность процесса. Показано, что катализатор сохраняет свою активность в течение 5 циклов окисления без регенерации.

**Ключевые слова:** окислительное обессеривание, гипохлорит натрия, гетерогенные катализаторы, амфифильные катализаторы, гептамолибдат, дибензотиофен

**DOI:** 10.31857/S0028242123020041, **EDN:** HJUSTD

Присутствие серосодержащих соединений в моторных топливах крайне нежелательно, так как сера при сгорании окисляется до оксидов состава  $SO_x$ , которые являются токсичными, могут приводить к кислотным дождям, а также служат одной из причин коррозии двигателей внутреннего сгорания. Для решения данных проблем в развитых странах мира внедряются все более строгие стандарты по содержанию общей серы. Так, согласно требованиям Таможенного союза ТР ТС 013/2011, содержание серы в бензиновых и дизельных топливах не должно превышать 10 ppm [1]. Для удаления серосодержащих соединений из нефтяных фракций в промышленности применяется процесс гидроочистки, который осуществляется при следующих условиях: температура 300–400°C, давление водорода от 30 до 130 атм, наличие гетерогенных катализаторов. В процессе гидроочистки легко

удаляются сульфиды, меркаптаны и тиофены, а для удаления более сложных гетероароматических серосодержащих соединений, таких как дибензотиофен (ДБТ) и его производные, требуются более жесткие условия проведения процесса [2, 3]. Следует отметить, что увеличение содержания серы в добываемой нефти создает значительную нагрузку на существующие установки гидроочистки. Это, в свою очередь, стимулирует как совершенствование существующего процесса, так и разработку новых альтернативных методов (экстракция, адсорбция, окислительное обессеривание, биодесульфуризация).

Перечисленные безводородные методы удаления серы имеют свои преимущества и недостатки. Так, экстракционная десульфуризация осуществляется уже при комнатной температуре и атмосферном давлении, однако к экстрагенту предъявляются следующие требования: высокая селективность

извлечения сернистых соединений, отсутствие растворимости в углеводородной фазе, простота регенерации, высокая термическая и химическая стабильность, низкая токсичность [4, 5]. На сегодняшний день отсутствуют экстрагенты, полностью удовлетворяющие всем указанным требованиям.

Основная проблема адсорбционной десульфурзации – поиск адсорбента, который избирательно адсорбирует соединения серы, и в тоже время не извлекает ароматические углеводороды [6].

К проблемам, возникающим при биодесульфурзации, следует отнести длительное время процесса, высокую чувствительность микробных культур к рН и их низкую жизнеспособность в присутствии топлив [7].

Наиболее универсальным безводородным методом является окислительное обессеривание, которое можно проводить в достаточно мягких условиях. Главная задача исследователей в области окислительного обессеривания – поиск катализатора и окислителя, которые работают уже при комнатной температуре и обеспечивают минимальное время реакции. В литературе известны различные окислители, позволяющие эффективно проводить окисление серосодержащих соединений, например кислород [8–10], озон [11], пероксид водорода [12–14], а также гипохлорит натрия [15].

Пероксид водорода – экологически безопасный окислитель, поскольку отдавая кислород, он превращается в воду. Окислительному обессериванию с использованием данного окислителя посвящено много работ [16], однако высокая стоимость пероксида водорода ограничивает возможности его масштабирования [17].

Использование же кислорода подразумевает повышение температуры реакции (80–140°C) [18], что приводит к одновременному окислению углеводородных компонентов.

Такой перспективный окислитель, как гипохлорит натрия, применим для эффективного окисления многих химических веществ: спиртов [19], азотсодержащих соединений [20], промышленного биосырья [21, 22], окислительного обессеривания кокса [23]. Еще одно его преимущество – возможность регенерации электролизом [24], что позволяет фактически использовать только электрическую энергию для окисления серосодержа-

щих соединений. Именно поэтому в последнее время все большее количество работ посвящено исследованию процесса окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия [25, 26].

В работе [25] NaClO использовали для окисления модельной смеси ДБТ в *n*-октане и было показано, что окисление протекает в течении 5–30 мин. Процесс окисления проводили в присутствии катализатора фазового переноса на основе ионных жидкостей типа [C<sub>16</sub>MIM][PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], содержащих фрагмент фосфорномолибденовой кислоты; недостаток данного процесса – высокая стоимость этой кислоты. В работе [26] при комнатной температуре проводили процесс окисления, в котором в качестве катализатора использовали смесь оксидов Mn, Co и Mo, нанесенных на оксид алюминия (Mn–Co–Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); однако NaClO имеющий щелочной рН может приводить к частичному растворению Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и выщелачиванию оксидов металлов с поверхности катализатора.

Цель данной работы – окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных катализаторов, содержащих в катионе соли четвертичного аммония, и в анионе – гептамолибдат-ион. Такой подход позволяет получить эффективный, стабильный и доступный катализатор, катион которого играет роль межфазного переносчика, а анион – выступает в качестве каталитически активного центра.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов были использованы следующие реактивы: тетра-*n*-бутиламмоний бромид (ТБАБ, 98% [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]Br, «Lancaster»); додецилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ, 99% [C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N]Br, «Aldrich»); цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ, 99% [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N]Br, «Aldrich»); гептамолибдат аммония (ГМА, 98% (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, «РусХим»); метанол (99% CH<sub>3</sub>OH, «Компонент-Реактив»).

Для проведения реакций окисления были использованы следующие реактивы: гипохлорит натрия (NaClO, 15% «ПраймКемикалсГрупп»); метилфенилсульфид (МФС, 98%, «Sigma Aldrich»); бензотиофен (БТ, 98%, «Sigma Aldrich»); дибензотиофен (ДБТ, 98%, «Sigma Aldrich»); метилдибензотиофен (МДБТ, 98%, «Sigma Aldrich»); диметил-

дибензотиофен (ДМДБТ, 98%, «Sigma Aldrich»); *n*-додекан ( $C_{12}H_{26}$ , 98%, «Компонент-Реактив»); ацетонитрил ( $MeCN$ , 99%, «ПраймКемикалсГрупп»).

**Синтез и анализ катализаторов.** Для приготовления катализатора  $[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}$  (обозначен в работе как ТБА-ГМ) использовали методику, аналогичную [25]. Заранее приготовленный раствор гептамолибдата аммония (2.452 г  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , 0.001 моль) в 200 мл воды) добавляли по каплям к раствору  $[(C_4H_9)_4N]Br$  (1.93 г, 0.006 моль) в 200 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 4 ч, затем образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре при пониженном давлении и промывали его дистиллированной водой (400 мл). Катализатор сушили на роторном испарителе при температуре  $80^\circ C$  в течение 12 ч, после чего помещали его в сушильный шкаф и сушили еще 24 ч при  $120^\circ C$ .

Катализатор  $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$ , обозначенный в работе как ДТМА-ГМ, синтезировали по аналогичной методике с учетом стехиометрии.

Анализ полученных образцов выполнен методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific, США) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection NATR, содержащей кристалл  $ZnSe$   $45^\circ$  для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Элементный анализ методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) проводили на приборе Thermo ARL Perform<sup>x</sup> Sequential XFR (Швейцария) с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 (Германия), оснащенный универсальным держателем с защитным экраном и датчиком температуры. Прибор калибровали по температурам плавления стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn, чистота 99.99%). Погрешность определения массы не превышает 0.1% (определяется по стандарту  $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ). Эксперимент проводили в стандартном открытом баллоне из аллунда ( $V = 85 \text{ мм}^3$ ,  $d = 6.7 \text{ мм}$ ) в токе воздуха (20 мл/мин) в интервале температур 30–

$700^\circ C$  при скорости нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ . Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Analysis в соответствии со стандартом ISO/CD 11358.

**Каталитические эксперименты.** В колбу объемом 10 мл добавляли 5 мл модельного топлива, представляющего собой раствор серосодержащего субстрата в *n*-додекане (содержание общей серы в модельной смеси 500 ppm), 0.00375–0.075 г катализатора (0.1–2 мас. %), 23–230 мкл 15%-ного раствора гипохлорита натрия ( $O : S = (1:1) - (10 : 1)$  по молям) и 1–3 мл ацетонитрила. Реакцию проводили в течение 5–60 мин при комнатной температуре и постоянном перемешивании при 600–1200 об/мин. После реакции топливо отделяли от катализатора и окислителя декантированием и анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Концентрацию продуктов реакции определяли по изменению относительной площади пиков сульфида и растворителя (в мас. %).

На рис. 3–5 показаны конверсии субстрата, представляющие собой средние значения трех сходящихся результатов. Погрешность эксперимента не более 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химическая характеристика катализаторов

Исходные реагенты и полученные катализаторы анализировали методом ИК-спектроскопии. Спектры исходных аммонийных солей ТБАБ и ДТМАБ содержат сигналы, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям метильных групп при  $2961$  и  $2860 \text{ см}^{-1}$  для ТБАБ, и  $2919$  с и  $2851 \text{ см}^{-1}$  для ДТМАБ, соответственно [27, 28]. Сигналы при  $1472$  и  $1467 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям метиленовых групп и присутствуют в спектрах катализатора. В спектре гептамолибдата присутствует пик при  $906 \text{ см}^{-1}$ , отвечающий деформационным колебаниям связи  $Mo-O-Mo$ , пик при  $822 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий деформационным колебаниям связи  $Mo-O$ , а также пик при  $774 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям связи  $Mo-O$  [29]. Наличие в спектрах катализаторов сигналов как от катиона, так и от

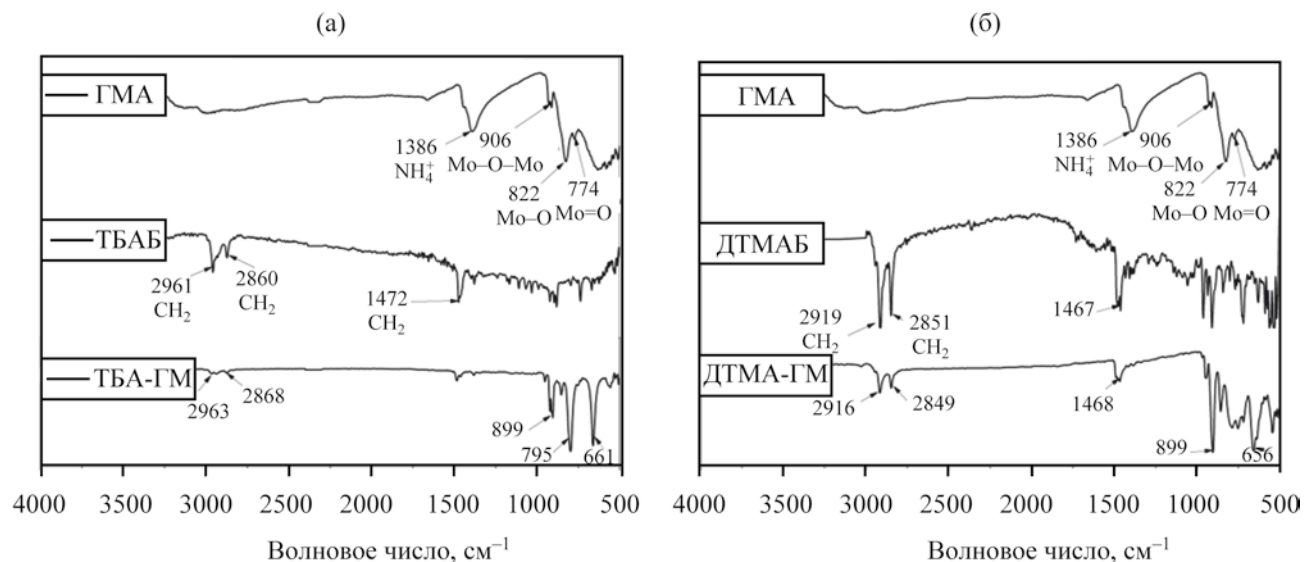


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных катализаторов и исходных реагентов: а – ТБА-ГМ, б – ДТМА-ГМ.

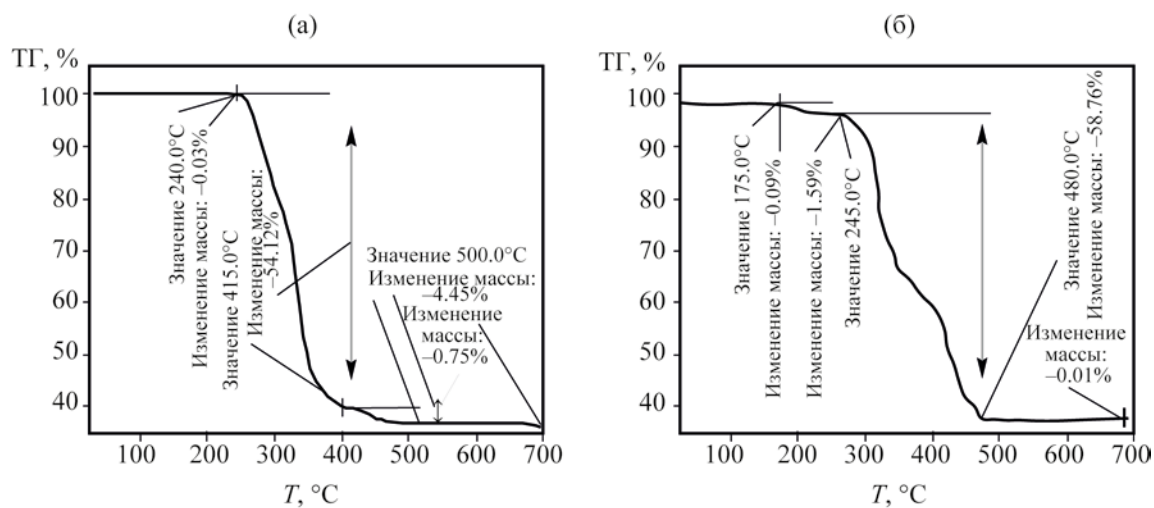


Рис. 2. Термогравиметрический анализ катализаторов: а – ТБА-ГМ; б – ДТМА-ГМ.

гептамолибдат-аниона, свидетельствует об успешном включении в его состав как фрагментов аммония, так и соединения молибдена.

Согласно результатам элементного анализа фактическое содержание молибдена в катализаторе ТБА-ГМ – 27.47% (расчетное содержание 27.69%), в ДТМА-ГМ – 27.2% (расчетное содержание 26.7%), что подтверждает состав полученных катализаторов.

При проведении термогравиметрического анализа катализаторов ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ потеря

массы составила соответственно 54.12 и 58.76% (рис. 2). Учитывая, что в процессе выжигания образца в токе воздуха будет образовываться преимущественно триоксид молибдена, полученные результаты также свидетельствуют о полном протекании реакции обмена (массовая доля молибдена, исходя из данных ТГА, составляет 27.1% и 26.4% соответственно для ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ).

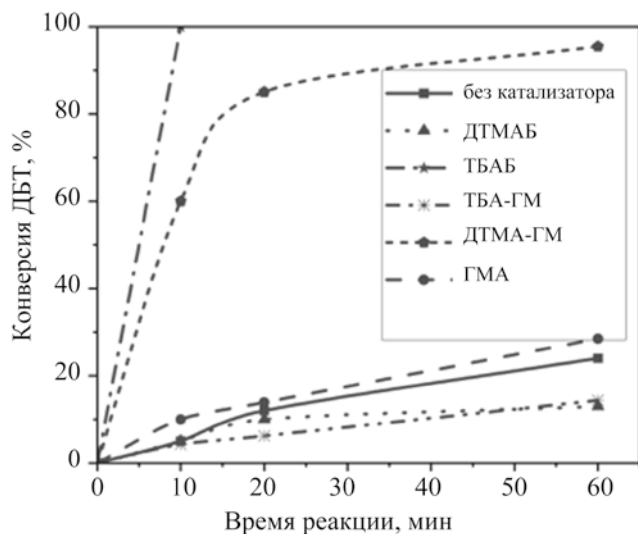


Рис. 3. Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: O:S = 4 : 1 (мольн.),  $w(\text{кат.}) = 0.5\%$ , 1 мл MeCN, 25°C, скорость перемешивания 1200 об/мин.

### Окисление модельных смесей сераорганических соединений

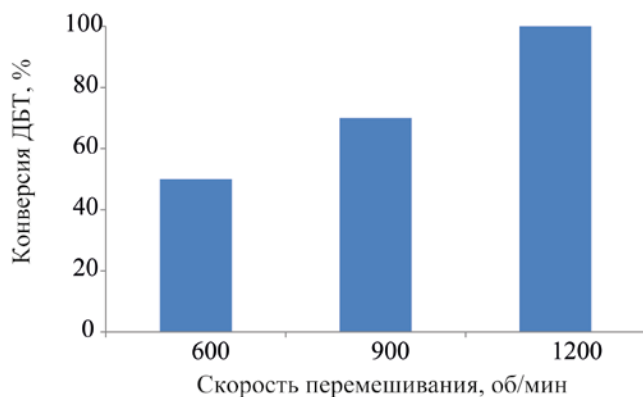
Исследование активности полученных катализаторов проводили на модельной смеси дибензотиофена в *n*-додекане с массовым содержанием серы 500 ppm. Выбор субстрата обусловлен его относительной инертностью к окислению, а также распространенностью в средних нефтяных дистиллятах. Реакцию проводили с добавлением ацетонитрила, который с одной стороны выступает как экстрагент продуктов окисления, а с другой – минимизирует агрегацию частиц катализатора в присутствии водной фазы, содержащей гипохлорит. На рис. 3–5 показаны конверсии субстрата, представляющие собой средние значения трех сходящихся результатов. Погрешность эксперимента не более 5%.

Для изучения роли катиона и аниона в составе катализатора процесс окисления проводили также в присутствии исходных реагентов – солей ТБАБ и ДТМАБ, и гептамолибдата аммония (рис. 3). Согласно полученным результатам, процесс окисления ДБТ только гипохлоритом натрия без катализатора протекает достаточно медленно (конверсия ДБТ 24% за 1 ч). При добавлении аммонийных солей конверсия ДБТ несколько снижается, что может быть связано с расходом окислителя на окисление бромид-ионов [30]. В

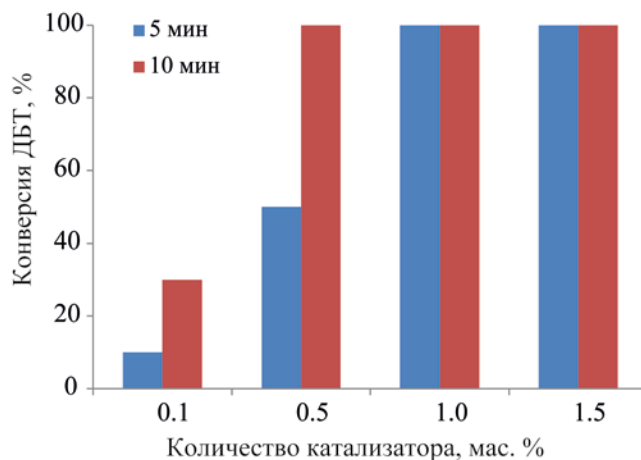
присутствии гептамолибдата аммония конверсия ДБТ также незначительно отличается от результатов холостого эксперимента, что, по-видимому, является следствием фазовых ограничений. Добавление синтезированных амфифильных катализаторов в реакционную смесь позволяет существенно увеличить конверсию ДБТ, что свидетельствует о важности как катионной компоненты, играющей роль межфазного переносчика, так и аниона гептамолибдата, играющего роль каталитически активного центра. В присутствии ТБА-ГМ процесс окисления протекает быстрее чем с катализатором ДТМА-ГМ, позволяя достичь 100%-ной конверсии ДБТ уже за 10 мин перемешивания при комнатной температуре. Учитывая сопоставимое содержание молибдена в катализаторах ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ, различие в их активности может быть обусловлено природой катиона и его действием как межфазного переносчика. Изучение влияния условий проведения процесса на конверсию ДБТ проводили далее в присутствии наиболее активного катализатора ТБА-ГМ.

Реакционная смесь представляет собой систему из нескольких фаз: модельное топливо (углеводородная фаза), ацетонитрил, содержащий водный раствор гипохлорита натрия, и фаза катализатора, который не растворяется ни в ацетонитриле, ни в модельной смеси. При проведении процесса в многофазной системе важно добиваться равномерного распределения катализатора в объеме смеси и минимизировать диффузионные ограничения. В рамках работы проводили исследования влияния скорости перемешивания на конверсию ДБТ (рис. 4). При увеличении скорости перемешивания с 600 до 1200 об/мин конверсия субстрата монотонно растет, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области в данном интервале скоростей. При скорости перемешивания 1200 об/мин достигается равномерное распределение катализатора в объеме реакционной смеси.

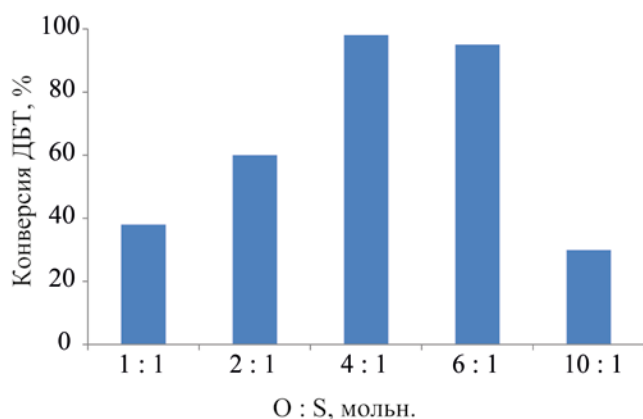
Данные по зависимости конверсии ДБТ от количества катализатора приведены на рис. 5. Снижение количества катализатора в 5 раз до 0.1 мас. % ведет к значительному уменьшению конверсии ДБТ, снижаясь до значения 30% за 10 мин окисления. Увеличение количества катализатора с 0.5 до 1 мас. % позволяет достигать 100%-ной конверсии за 10 мин. Следует отметить, что при даль-



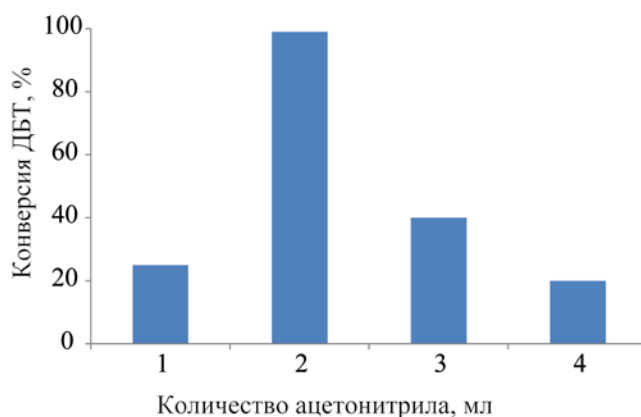
**Рис. 4.** Зависимость конверсии ДБТ от скорости перемешивания. Условия окисления:  $O : S = 4$ ,  $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$ , 1 мл MeCN, 10 мин., 25°C.



**Рис. 5.** Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления:  $O : S = 4$ , 25°C, 1 мл MeCN, катализатор ТБА-ГМ.



**Рис. 6.** Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя. Условия окисления:  $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$ , 25°C, 1 мл MeCN, катализатор ТБА-ГМ.



**Рис. 7.** Зависимость конверсии ДБТ от количества ацетонитрила. Условия окисления:  $O : S = 4$ ,  $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$ , 10 мин, 25°C.

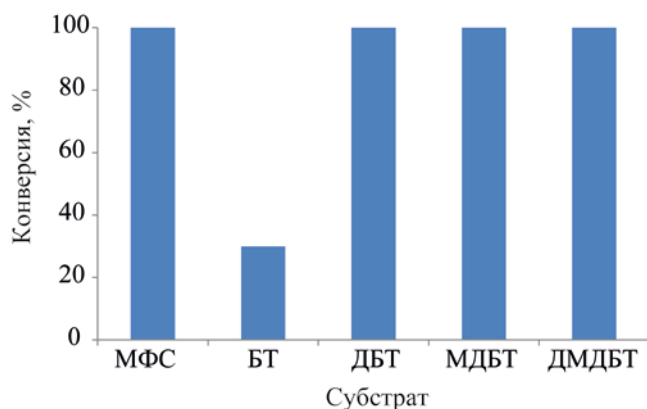
нейшем увеличении количества катализатора до 1.5 мас. % конверсия ДБТ сохраняется на уровне 100%.

Согласно полученным результатам, при варьировании количества гипохлорита натрия степень конверсии ДБТ проходит через максимум при мольном соотношении окислитель : сера равном 4 : 1 (рис. 6). При уменьшении количества окислителя конверсия ДБТ снижается, что, по-видимому, обусловлено, снижением скорости окисления субстрата при снижении концентрации одного из реагентов. При увеличении количества окислителя до мольного соотношения окислитель : сера 10 : 1 наблюдается значительное падение конверсии ДБТ,

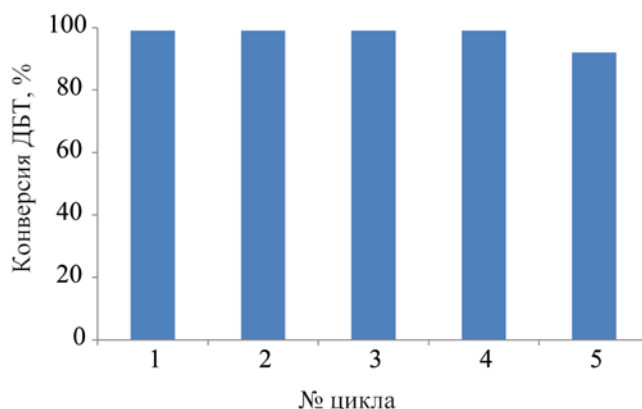
связанное с визуально наблюдаемой агрегацией частиц катализатора в водной фазе.

Без добавления ацетонитрила происходит агрегация частиц катализатора в водной фазе, что ведет к существенному падению конверсии ДБТ (рис. 7). Вместе с тем, повышение объема ацетонитрила выше 1 мл также ведет к снижению конверсии ДБТ, что, по-видимому, является следствием разбавления окислителя.

Результаты окисления различных серосодержащих субстратов приведены на рис. 8. Важно отметить, что синтезированный катализатор позволяет эффективно окислять в том числе стерически затрудненные алкилзамещенные производные ди-



**Рис. 8.** Окисление сераорганических субстратов различной природы. Условия окисления:  $O : S = 4$ ,  $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$ , катализатор, 1 мл MeCN, 10 мин, 25°C.



**Рис. 9.** Повторное использование катализатора. Условия окисления:  $O : S = 4$ ,  $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$ , катализатор, 1 мл MeCN, 10 мин.

бензотиофена. В выбранных условиях наименьшая конверсия достигнута для бензотиофена, что связано с меньшей электронной плотностью на атоме серы [31]. Поэтому для эффективного окисления бензотиофена целесообразным представляется проведение процесса при повышенных температурах и более длительном времени окисления.

Для изучения возможности повторного использования катализатора после реакции модельную смесь извлекали из реакционной среды, к суспензии ацетонитрила, содержащей катализатор, добавляли рассчитанное количество раствора гипохлорита натрия и затем свежую порцию модельной смеси. Согласно полученным результатам катализатор стабилен на протяжении 4 циклов окисления (рис. 9).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность эффективного окисления модельных смесей серосодержащих субстратов гипохлоритом натрия при комнатной температуре в присутствии синтезированных амфифильных катализаторов, содержащих гептамолибдат-анион и четвертичный аммонийный катион. Состав полученного катализатора исследован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термogravиметрического анализа. Фактическое содержание молибдена, полученное путем рентгенофлуоресцентного элементного анализа, хорошо соотносится с расчетными данными, что подтверждает состав полученных катализаторов. В ИК-спектрах

присутствуют сигналы, соответствующие как аммонийному катиону, так и аниону гептамолибдата, что, в свою очередь, подтверждает протекание ионного обмена. Рассчитанные по результатам термogravиметрического анализа данные со содержанию молибдена хорошо коррелируют с результатами элементного анализа и подтверждают состав синтезированных катализаторов.

Для эффективного окисления необходимо сочетание в составе катализатора как катиона, играющего роль фазового переносчика, так и аниона гептамолибдата, являющегося каталитически активным центром. Исследована зависимость конверсии ДБТ от условий проведения процесса (количества окислителя и катализатора, объема ацетонитрила, скорости перемешивания, времени окисления). В оптимальных условиях (количество катализатора ТБА-ГМ 1 мас. %, мольное соотношение окислитель : сера 4 : 1, объем ацетонитрила 1 мл, скорость перемешивания 1200 об/мин) удается достичь 100%-ной конверсии ДБТ уже за 5 мин окисления.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00063, <https://rscf.ru/project/22-79-00063/>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Геворгян Кнарик Перчовна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9073-8193>

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'Hooghe P., Escamez S., Trouverie J., Avice J. Sulphur limitation provokes physiological and leaf proteome changes in oilseed rape that lead to perturbation of sulphur, carbon and oxidative metabolisms // *BMC Plant Biology*. 2013. V. 13. № 23. P. 1–14. <http://www.biomedcentral.com/1471-2229/13/23>
2. Muhammad Y., Lu Y., Shen C., Li C. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over Ru promoted alumina based catalysts using in situ generated hydrogen // *Energy Conversion and Management*. 2011. V. 52. № 2. P. 1364–1370. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.09.034>
3. Muhammad M., Li C. Dibenzothiophene hydrodesulfurization using in situ generated hydrogen over Pd promoted alumina-based catalysts // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 92. № 3. P. 624–630. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.021>
4. Eßer J., Wasserscheid P., Jess A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids // *Royal Society of Chemistry*. 2004. V. 6. P. 316–322. <https://doi.org/10.1039/b407028c>
5. Gao H., Zeng S., Liu X., Nie Y., Zhang X., Zhang S. Extractive desulfurization of fuel using N-butylpyridinium-based ionic liquids // *Royal Society of Chemistry*. 2015. V. 38. № 5. P. 30234–30238. <https://doi.org/10.1039/C5RA03762J>
6. Yang Y., Lv G., Deng L., Lu B., Li J., Zhang J., Shi J., Du S. Ultra-deep desulfurization of diesel fuel via selective adsorption over modified activated carbon assisted by pre-oxidation // *J. Cleaner Production*. 2017. V. 161. P. 422–430. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.112>
7. Soleimani M., Bassi A., Margaritis A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels: A review // *Biotechnology Advances*. 2007. V. 25. № 6. P. 570–596. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.07.003>
8. Li S., Li J., Gao Y., Liang L., Zhang R., Zhao J. Metal modified heteropolyacid incorporated into porous materials for a highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // *Fuel*. 2017. V. 197. № 6. P. 551–561.
9. He J., Zhou S., Wu P., Wu Y., He L., Zhu L., Zhu W., Li H. Multi-walled carbon nanotubes coated on defective tungsten oxide for deep oxidative desulfurization of diesel fuels // *Fuel Processing Technology*. 2022. V. 236. I. 107399. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107399>
10. Akopyan A.V., Eseva E.A., Tsaplin D.E., Latypova S.Sh., Makeeva D.A., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Deep aerobic desulfurization of fuels over iron-containing zeolite based catalysts // *Chemic. Engineering J. Advances*. 2022. V. 12. I. 100385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100385>
11. Liu B., Xu X., Xue Y., Liu L., Yang F. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas by catalytic ozonation combined with NH<sub>3</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> absorption: mechanisms and recovery of compound fertilizer // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 161. I. 36023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136027>
12. Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S. A Comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. 2019. V. 229. № 9. P. 1–12. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>
13. Ahmadian M., Anbia M. Highly efficient oxidative desulfurization catalyzed by copper-based materials using hydrogen peroxide as oxidant // *Fuel*. 2022. V. 55. № 29. P. 3923–3925. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.026>
14. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Аюбян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110> [Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Ayubyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarinn S.V., Semerikova O.L., Zaikov Y.P. Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 1. P. 48–50. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110>].
15. Irum S., Akhtar J., Sheikh N., Munir S. Oxidative desulfurization of Chakwal coal using potassium permanganate, ferric sulfate, and sodium hypochlorite // *Energy Sources, Part A*. 2017. V. 39. № 4. P. 426–432. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1222028>
16. Subhan S., Muhammad Y., Sahibzada M., Subhan F., Tong Z. Studies on the selection of a catalyst–oxidant system for the energy-efficient desulfurization and denitrogenation of fuel oil at mild operating conditions // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. P. 8423–8439. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01950>
17. Lü H., Deng C., Ren W., Yang X. Oxidative desulfurization of model diesel using [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> as a catalyst in



- ionic liquids // *Fuel Processing Technology*. 2014. V. 119. P. 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.023>
18. Yu Z., Xun S., Jing M., Chen H., Song W., Chao Y., Rahmani M., Ding Y., Hua M., Liu J., Zhu W. Construction of 3D TiO<sub>2</sub> nanoflower for deep catalytic oxidative desulfurization in diesel: Role of oxygen vacancy and Ti<sup>3+</sup> // *J. of Hazardous Materials*. 2022. V. 59. № 41. P. 18471–18479. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03202>
  19. Kirihaara M., Suzuki K., Nakakura K., Saito K., Nakamura R., Tujimoto K., Sakamoto Y., Kikkawa Y., Shimazu H., Kimura Y. Oxidation of fluoroalkyl alcohols using sodium hypochlorite pentahydrate // *J. of Fluorine Chemistry*. 2021. V. 243. I. 109719. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109719>
  20. Han Z., Yang S., Pan X., Zhao D., Yu J., Zhou Y., Xia P., Zheng D., Song Y., Yan Z. New experimental results of NO removal from simulated flue gas by wet scrubbing using NaClO solution // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 3. P. 3047–3054. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03062>
  21. Wei B., Zhang B., Sun B., Jin Z., Xu X., Tian Y. Aqueous re-dispersibility of starch nanocrystal powder improved by sodium hypochlorite oxidation // *Food Hydrocolloids*. 2016. V. 51. P. 29–37 <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.06.006>
  22. Coseril S., Biliuta G., Simionescu B.C. Selective oxidation of cellulose, mediated by *N*-hydroxyphthalimide, under metal-free environment // *Polymer Chemistry*. 2018. V. 9. № 8. <https://doi.org/10.1039/C7PY01710C>
  23. Jinga Z., Mahoneya S.A., Rodrigues S., Balucana R.D., Unterschultz J., Esterleb J.S., Rufford T.E., Steel K.M. A preliminary study of oxidant stimulation for enhancing coal seam permeability: Effects of sodium hypochlorite oxidation on subbituminous and bituminous Australian coals // *International Journal of Coal Geology*. 2018. V. 200. P. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.10.006>
  24. Zhao R., Tang Y., Wei S., Xu X., Shi X., Zhang G. Electrosynthesis of sodium hypochlorite in room temperature ionic liquids and in situ electrochemical epoxidation of olefins // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2012. V. 106. P. 37–47. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0403-3>
  25. Subhana S., Ur Rahmana A., Yaseena M., Ur Rashid H., Ishaqa M., Sahibzadad M., Tongb Z. Ultra-fast and highly efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene at ambient temperature over low Mn loaded Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using NaClO as oxidant // *Fuel*. 2019. V. 237. P. 793–805. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.067>
  26. Lia A., Songa H., Mengb H., Lub Y., Lia C. Ultrafast desulfurization of diesel oil with ionic liquid based PMoO catalysts and recyclable NaClO oxidant // *Chem. Engineering Journal*. 2020. V. 380. I. 122453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122453>
  27. Gupta R.D., Raghav N. Differential effect of surfactants tetra-*n*-butyl ammonium bromide and *N*-Cetyl-*N*, *N*, *N*-trimethyl ammonium bromide bound to nano-cellulose on binding and sustained release of some non-steroidal anti-inflammatory drugs // *Intern. J. of Biological Macromolecules*. 2020. V. 164. P. 2745–2752. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.091>
  28. Zhang L., Sun X., Song Y., Jiang X., Dong S., Wang E. Didodecyltrimethylammonium bromide lipid bilayer-protected gold nanoparticles: synthesis, characterization, and self-assembly // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 6. P. 2838–2843. <https://doi.org/10.1021/la0528221>
  29. Kumar D.R., Dhakal G., Nguyen V.Q., Lee J., Lee Y.R., Shim J.-J. Ammonium heptamolybdate preloaded on flexible carbon-matrix film electrode for the electrochemical phosphate sensor in a river water sample // *Microchemical J*. 2021. V. 170. I. 106639. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106639>
  30. Кутлыева А.Г. Спектрофотометрическое определение бромид-ионов // *Омега Сайнс-Внедрение. Результаты Инновационных Разработок: Проблемы и Перспективы*. 2016. Т. 3. С. 18–21. <https://elibrary.ru/item.asp?id=27375444>
  31. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamoulier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>