

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЕССЕРИВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ (ОБЗОР)

© 2025 г. А. В. Анисимов*, А. В. Акопян, Н. А. Синикова, О. О. Гуль

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

*E-mail: sulfur45@mail.ru

Поступила в редакцию 6 марта 2025 г.

После доработки 29 марта 2025 г.

Принята к публикации 19 апреля 2025 г.

Рассмотрены проблемы окислительного обессеривания модельных углеводородных смесей и реальных моторных топлив в присутствии биметаллических гетерогенных катализаторов. Значительное внимание уделено работам по различным методам получения гетерогенных биметаллических катализаторов с использованием разнообразных твердых носителей. Обсуждается проявление такими катализитическими системами синергизма окислительных процессов, связанного с различными свойствами металлов в биметаллических системах, в том числе появлением у этих систем кислотных функций.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, биметаллические катализаторы, синергизм, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0028242125020014, EDN: KLGCTU

ПРОЦЕССЫ ОБЕССЕРИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Мировой спрос на энергетические ресурсы постоянно растет, при этом ужесточаются экологические требования к потребляемым моторным топливам, производимым из сырой нефти. Это оказывает давление на нефтеперерабатывающую отрасль, которая сталкивается с истощением запасов легких нефтей и увеличением направляемого на переработку высокосернистого и тяжелого сырья. Присутствие серосодержащих соединений в топливе отрицательно влияет на его качество, отравляет катализаторы нефтепереработки, а также несет угрозу окружающей среде из-за образования при сгорании топлива оксидов серы SO_x , являющихся одной из причин кислотных дождей и негативно отражающихся на здоровье людей. Эти обстоятельства привели

к созданию строгих регламентов по содержанию серы в моторных топливах [1]. Так, на территории Российской Федерации сейчас действует норма по содержанию серы в товарных бензиновой и дизельной фракциях не более 10 ppm [2].

Существуют различные способы удаления сернистых соединений из углеводородного сырья: гидроочистка, гидрокрекинг, окислительное обессеривание, биодесульфуризация, экстракционное и адсорбционное обессеривание.

Гидроочистка — наиболее распространенный метод обессеривания, его масштабы достигают сотни миллионов тонн перерабатываемого сырья в год, процесс капиталоемкий и требует жестких условий проведения (высокие температура и давление водорода), что приводит к нежелательным побочным реакциям [3].

Экстракционное обессеривание обеспечивает извлечение соединений серы из углеводо-

родных фракций действием селективных экстрагентов, для чего используют полярные растворители и ионные жидкости (ИЖ) [4, 5]. Экстракционное обессеривание с использованием ИЖ имеет ряд недостатков: неизвестно их влияние на экосистему, возможность экстрагирования ароматических углеводородов, применение ИЖ ограничивает их высокая стоимость, несмотря на возможность регенерации, которая также требует затрат. Высокая взаимная растворимость ИЖ с нефтью затрудняет их отделение после экстракции, а для эффективного обессеривания требуется большое количество экстрагента, что увеличивает затраты и снижает общую эффективность метода [5].

Биодесульфуризация — мягкий метод превращения нерастворимой в воде органической серы в водорастворимые соединения; его применение ограничено необходимостью использования высокоактивных биокатализаторов, большого объема реактора для процесса и эффективного отделения живых микробных клеток от нефти, а также их хранения на нефтеперерабатывающих заводах [6]. Данный способ больше подходит в качестве дополнительного процесса доочистки нефтепродуктов к технологии гидрообессеривания [7].

При адсорбционном обессеривании выбирается подходящий твердый адсорбент для селективной адсорбции соединений серы из дистиллятных фракций и удаления их из топлива. Ключевой момент адсорбционного обессеривания — выбор адсорбентов, в качестве которых в настоящее время используют молекулярные сита, активированный уголь, оксиды металлов и композитные металлоксидные глины [8]. Основная проблема этого метода — необходимость использования недорогого адсорбента с большой площадью поверхности, высокой пористостью и возможностью специфически адсорбировать сернистые соединения из нефтяных фракций. Адсорбент должен быть легко регенирируемым, но адсорбционная способность может значительно снижаться после регенерации, что требует его частого обновления и увеличивает эксплуатационные расходы [9, 10].

По сравнению с остальными методами окислительное обессеривание наиболее перспективно благодаря мягким условиям процесса, доступным окислителям и простоте его осуществления [11–14]. Окислительное обессерива-

ние — двухстадийный процесс удаления серы из углеводородного сырья: сначала сернистые соединения в углеводородной фракции окисляют до сульфонов действием подходящего окислителя в присутствии жидкофазного или твердого гетерогенного катализатора, затем окисленные соединения серы отделяют от углеводородной фракции действием подходящих экстрагентов или адсорбентов, используя различия в свойствах с углеводородными компонентами [1, 15].

Процессы окислительного обессеривания могут эффективно протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных катализитических системах. Гомогенные катализаторы обладают высокой эффективностью, однако их основной недостаток — сложность разделения и невозможность повторного использования, что делает их менее предпочтительными в практическом применении. Гетерогенные катализаторы на основе твердых носителей с развитой поверхностью демонстрируют большую активность по сравнению с жидкофазными гомогенными катализаторами, а их применение облегчает возможность повторного использования катализатора для последующих реакций. При гетерогенизации различных систем в качестве носителей могут быть использованы Al_2O_3 , SiO_2 , мезопористые силикаты, цеолиты и SBA [15], а в качестве активной фазы — оксиды металлов, полиоксометаллаты (ПОМ) и ИЖ [16–18]. Преимущество мезопористых силикатов состоит в возможности их легкой модификации через поверхностные силанольные группы, что упрощает иммобилизацию активной фазы [19].

Структурные параметры носителя, используемого для приготовления катализатора окислительного обессеривания, особенно размер пор, должны обеспечивать беспрепятственную диффузию молекул ароматических серосодержащих соединений, диаметр которых обычно варьируется от 1 до 1,5 нм [20]. Мезопористые носители, такие как SBA-15 [21], SBA-16 [22], MCM-41 [23], HMS [24] и KIT-6 [25], представляются наиболее подходящими для приготовления гетерогенных катализаторов окисления сернистых соединений и, как следствие, окислительного обессеривания углеводородного сырья. Среди этих носителей SBA-15 выделяется своей хорошо развитой поверхностью, равномерным распределением пор и высокой термической стабильностью. Наличие силанольных

групп на поверхности SBA-15 позволяет легко модифицировать его химическими соединениями, что открывает новые возможности для повышения каталитической активности окислительной системы [21].

Оксиды переходных металлов в качестве активной фазы находят широкое использование при приготовлении катализаторов процесса окисления серосодержащих соединений благодаря своей доступности, легкости синтеза и стабильности в присутствии органических растворителей. Каркас мезопористых материалов может быть модифицирован с использованием соединений различных переходных металлов, таких как молибден [14], ванадий [21], титан [26], железо [27], хром [28], кобальт [29] и медь [30], что позволяет повысить каталитическую активность системы.

Несомненным преимуществом по сравнению с монометаллическими катализаторами обладают биметаллические системы, в которых появляется возможность регулирования окислительной способности контакта подбором бинарной смеси различных металлов, а также добавления кислотной функции, усиливающей эту способность [31]. Это обстоятельство представляется особенно важным, так как окисление сернистых соединений ускоряется в кислой среде [15]. Добавление второго металла может дополнительно повысить окислительно-восстановительные и кислотные свойства катализатора, способствующие росту эффективности реакций окисления.

Так, биметаллические катализаторы, содержащие оксиды молибдена, имеют преимущество перед монометаллическими благодаря возможности реализации двух механизмов окисления: радикального и через образование пероксокомплексов, что приводит к высокой эффективности удаления серы из углеводородных смесей [32]. Добавки оксидов других металлов к оксидам молибдена значительно улучшают селективность катализаторов, что позволяет достичь практически полного удаления серы из модельных смесей и реальных нефтяных фракций. Таким образом, использование соединений двух металлов является предпочтительным для формирования активной фазы катализатора и эффективным способом создания гетерогенной каталитической системы для окислительного обессеривания углеводородного сырья.

ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Известны следующие методы синтеза биметаллических оксидных катализаторов: метод пропитки по влагоемкости [33], метод совместного осаждения [34], золь-гель-метод [35], плазменный синтез [36], атомно-слоевое осаждение [37], синтез в обратных мицеллах [38], метод химического осаждения из газовой фазы [39].

Существуют два основных варианта метода пропитки: по влагоемкости и с избытком раствора. В пропитке по влагоемкости носитель пропитывают раствором, объем которого равен или немного превышает объем пор носителя [40], впитывание раствора в поры происходит за счет капиллярных сил. Во втором варианте проводят пропитку оксидов, цеолитов и углеродного носителя избытком растворов нитратов, ацетатов или хлоридов металлов. После сушки и прокаливания при высокой температуре (300–800°C) образуется активная фаза. Данный метод позволяет контролировать состав, но ограничивает количество наносимых металлов (5–10%) и может приводить к неравномерному их распределению на носителе или укрупнению частиц активной фазы [42, 43].

Совместное осаждение позволяет точно контролировать состав, размер частиц и дисперсность металлов. При одновременном осаждении соединений металлов из раствора добавление осадителя приводит к образованию нерастворимых соединений металлов. Полученный осадок выдерживают в растворе, промывают и сушат, формирование активной фазы происходит в процессе прокаливания при высокой температуре. Этот этап требует тщательного контроля, так как может привести к образованию нежелательных фаз, изменению размера пор носителя и появлению примесей [43, 44].

Метод химического осаждения из газовой фазы, основанный на взаимодействии газообразных соединений металлов с поверхностью носителя при повышенных температурах, позволяет получать наноразмерные биметаллические частицы с узким распределением по размерам, что приводит к высокой удельной поверхности катализатора и улучшенным каталитическим свойствам. Метод является относительно простым и легко масштабируемым, что делает его перспективным для промышленного применения [45].

Варьируя состав золь–геля, удается получать биметаллические катализаторы с высокой степенью дисперсности и равномерным распределением компонентов на атомном уровне, а изменения условия синтеза (рН, температуру, соотношение соединений металлов, добавки), можно контролировать размер, форму и пористость получаемых материалов. На первой стадии соединения металлов, такие как алкоксиды или соли, подвергаются гидролизу в растворе, с последующей конденсацией образующихся гидроксидов в коллоидную систему — золь. Стадия старения золя позволяет увеличить его вязкость и модуль упругости, подготавливая к процессу сушки. В зависимости от метода сушки — на воздухе (ксерогель), в сверхкритических условиях (аэрогель) или лиофильной сушкой (криогель) — можно получать материалы с различной пористостью и текстурой. На заключительной стадии прокаливания при температурах 300–500°C удаляются остатки органики и происходит окончательное формирование структуры катализатора [46–49].

При плазменном методе синтеза биметаллических катализаторов используют ионизированный в плазме газ с высокой концентрацией возбужденных частиц, образующихся при передаче энергии к газу через электрический разряд или лазерное излучение. В плазму вводятся металлы или их оксиды в виде газа, жидкости или мелкодисперсного порошка, высокогенергетические частицы плазмы сталкиваются с соединениями металлов, передавая им энергию и вызывая их распад на атомы, ионы или радикалы, которые взаимодействуют друг с другом и с частицами плазмы, образуя наночастицы катализатора с заданным составом. Наночастицы катализатора осаждаются на поверхность носителя, быстрое охлаждение плазмы после синтеза «замораживает» структуру полученных наночастиц, предотвращая их агрегацию и сохраняя высокую дисперсность катализатора [50]. Так, для пероксидного окисления тиофена, тиоанизола и дibenзотиофена были использованы композиции из оксидных слоев Ce, Zr, Ce + Zr, W, W + Zn, нанесенных на поверхность титана методом плазменно-электролитического оксидирования. Различие в механизме каталитического действия композиций разного состава было выявлено методом радикального ингибирования [51].

Методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ),

а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что биметаллические катализаторы, полученные лазерным электродиспергированием плотно спрессованных бинарных смесей порошков NiMo и NiWc нанесением на оксид алюминия, содержащие на поверхности наночастицы оксидов Ni и Mo или W, находятся преимущественно в окисленном состоянии; при этом оба компонента каждой пары равномерно распределены на поверхности носителя в виде частиц размером 4–7 нм [52].

Биметаллические катализаторы, полученные таким образом, обладают высокой дисперсностью, равномерным распределением активной фазы и высокой чистотой. Благодаря взаимодействию различных металлов и воздействию плазмы в процессе синтеза формируются активные центры с уникальными электронными свойствами. Данный метод имеет недостаток в виде ограничения в соединениях металлов, так как не все материалы подходят для плазменного синтеза из-за высоких температур и реакционной способности плазмы, а энергоемкость процесса также увеличивает стоимость синтеза.

Синтез в обратных мицеллах использует микроэмulsion для получения металлических частиц заданного размера, нанесенных на носитель. Вначале формируют микроэмulsion, растворяя соединения металлов в водной среде внутри неионногенного ПАВ. Добавление к этой смеси раствора восстановителя в масляной фазе приводит к образованию обратных мицелл. Введение носителя и последующее разрушение мицелл дестабилизирующим агентом, например ацетоном, обеспечивает адсорбцию частиц металла на поверхности носителя [53].

Основанный на поочередной подаче газообразных предшественников на нагретую подложку с разделением продувкой инертным газом метод атомно-слоевого осаждения (АСО) позволяет создавать тонкие пленки и точно контролировать состав, морфологию и структуру наночастиц. Благодаря самоограничивающимся реакциям на поверхности метод обеспечивает точный контроль толщины пленки с атомарной точностью, что делает его идеальным для создания равномерных покрытий на сложных поверхностях в биметаллических катализаторах и в микроэлектронике. Для создания высокоеффективных катализаторов необходим также ато-

марный контроль структуры активных центров, и именно метод атомно-слоевого осаждения позволяет точно контролировать состав, однородность, размер и структуру биметаллических катализаторов. Такой подход способствует глубокому пониманию механизмов катализа на атомарном уровне [54, 55].

Высокоэффективный и стабильный катализатор для восстановления в цинк-воздушных батареях получен осаждением смешанного Mn–Fe-оксида методом атомно-слоевого осаждения (ACO). Полученные пленки Mn–Fe-оксида с регулируемым составом обладают равномерным покрытием из кубической шпинели (Mn, Fe) на частицах углерода воздушного электрода. Биметаллический катализатор продемонстрировал превосходную электрокатализическую активность и стабильность в составе цинк-воздушных батарея, сохранив более 84% эффективности после 600 ч циклического использования, что значительно превышает показатели традиционных катализаторов на основе благородных металлов [56].

Каждый из описанных методов синтеза биметаллических катализаторов имеет свои специфические преимущества и недостатки, что позволяет выбирать наиболее подходящий способ синтеза в зависимости от требуемых свойств катализатора.

Плазменный синтез обеспечивает высокую дисперсность и равномерное распределение активной фазы, однако он ограничен в выборе соединений металлов из-за высоких температур и энергоемкости процесса, а использование холодной плазмы для синтеза катализаторов показывает высокую эффективность в реакциях дегидрирования. Метод ACO, в свою очередь, позволяет точно контролировать состав, морфологию и толщину пленок, что делает его особенно перспективным для создания биметаллических и trimеталлических оксидных катализаторов. Метод пропитки представляет собой один из наиболее простых и экономически выгодных способов синтеза биметаллических катализаторов, его применение позволяет легко контролировать соотношение компонентов и обеспечивает высокую адсорбцию активной фазы на носителе. Это делает его особенно привлекательным для промышленного применения, где важны как эффективность, так и экономическая целесообразность.

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В ходе окислительного обессеривания сернистые соединения окисляются в сульфоны и другие ценные продукты, обладающие более высокими полярными свойствами по сравнению с углеводородными компонентами, что облегчает удаление серы из нефтяного топлива. Для достижения высокой эффективности и селективности процесса ключевыми факторами являются состав катализатора и условия реакции [57]. В качестве катализаторов окислительного обессеривания применяются системы на основе металлоорганических каркасов (MOF) [58], полиароматических каркасов (PAF) [59], титановых нанотрубок [60], оксидов металлов [61], ИЖ [62].

Наибольший интерес представляют катализаторы на основе оксидов переходных металлов, так как они демонстрируют высокую активность и селективность в процессе обессеривания [63]. Монометаллические катализаторы на основе оксидов переходных металлов были многократно исследованы в процессе обессеривания нефтяных фракций и моделирующих их смесей при окислении молекулярным кислородом и другими окислителями и показали свою достаточно высокую эффективность и селективность [11–14]. Например, катализатор на основе оксида вольфрама, нанесенный на магнитный мезопористый кремнезем (MMS), продемонстрировал высокую эффективность в процессе окислительного обессеривания дизельного топлива; при оптимальных условиях реакции: температура 120°C, продолжительность процесса 8 ч, удалось достичь 99,9% удаления серы для дифенилсульфида, 4-метилдibenзотиофена 98,2%, 4,6-диметилдibenзотиофена — 92,3% [64].

Способность переходных металлов легко менять свою степень окисления и взаимодействовать как с кислородом, так и с серосодержащими молекулами, а также их способность образовывать активные пероксокомплексы создает возможность их использования в би- и полиметаллических системах и делает их эффективными компонентами катализаторов окислительного обессеривания [65, 66].

Биметаллические катализаторы по сравнению с монометаллическими катализаторами демонстрируют лучшее распределение активных

центров. Это связано с синергетическим взаимодействием между двумя металлами, что способствует образованию более активных и доступных катализических центров. Например, в катализаторе на основе ванадий-марганцевых оксидов (VMn–MS) наблюдается улучшенное распределение активных компонентов, что позволяет значительно повысить эффективность окислительного обессеривания. Синергетическое взаимодействие между ванадием и марганцем создает два разных пути реакции, что увеличивает катализическую активность. В результате катализатор VMn–MS позволяет добиться почти 100%-го удаления серы за 60 мин при 80°C, что значительно превосходит результаты в присутствии моно-металлических катализаторов [67].

Примером использования биметаллических катализаторов для окисления сераорганических соединений является работа [68], где было осуществлено полное окисление диметилдисульфида в присутствии катализаторов PtAu и CuAu, нанесенных на Al_2O_3 , CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, среди которых катализатор CuAu проявил более высокую активность, чем катализатор PtAu.

В работе [69] был изучен синергетический эффект присутствия двух металлов — железа и ванадия — в составе мезопористого носителя HMS при окислении ДБТ. Наличие железа и ванадия в катализаторе Fe–V–HMS создает синергетический эффект, проявляющийся в повышении об-

щей кислотности и катализической активности системы. Данный катализатор демонстрирует способность практически полностью окислять ДБТ до более полярного сульфона, что облегчает его адсорбцию на поверхности катализатора (рис. 1).

Авторы указывают, что для извлечения окисленных соединений из модельной смеси не требуется применения растворителя, поскольку сам катализатор выполняет роль адсорбента, на котором накапливаются окисленные соединения серы. Это двойное действие катализатора, совмещающего функции активного компонента и адсорбента, существенно увеличивает эффективность процесса обессеривания. Такая перспектива одноэтапного процесса окислительного обессеривания без необходимости экстракции сульфонов из окисленного топлива с использованием химических растворителей предоставляет значительные преимущества для сероочистки топлива.

Системы на основе переходных металлов обладают высокой эффективностью в окислении серосодержащих соединений. Известно, что молибден привлекает значительное внимание благодаря своей высокой катализической активности в процессе глубокого обессеривания [70]. Катализаторы на основе молибдена обладают высокой селективностью при окислении ДБТ до сульфона ДБТ, что делает их эффективными

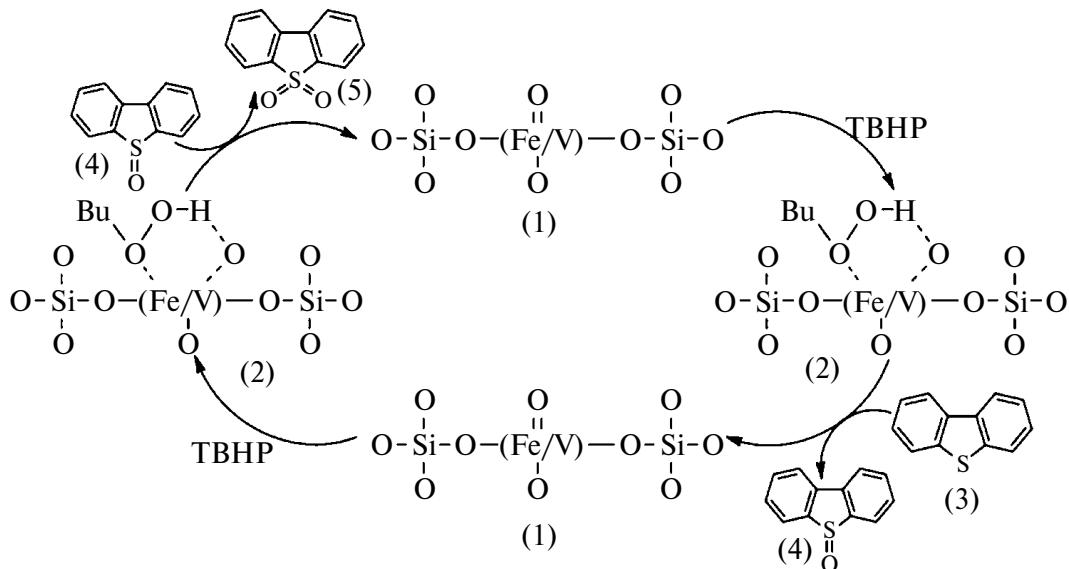


Рис. 1. Предполагаемый механизм окисления дibenзотиофена в присутствии катализатора Fe–V–HMS и окислителя *терт*-бутилгидропероксида (по материалам [69]).

в процессе обессеривания. В работе [71] в качестве добавки к молибденсодержащему катализатору был предложен лантан, который улучшает катализическую активность благодаря более эффективному взаимодействию с серосодержащими соединениями по сравнению с катализатором без лантана. Были синтезированы три биметаллических катализатора на основе молибдена и лантана (9%La1%Mo/ZSM-11, 7%La3%Mo/ZSM-11 и 5%La5%Mo/ZSM-11), из которых при различных температурах образец 7%La3%Mo/ZSM-11, обладая схожей эффективностью с 5%La5%Mo/ZSM-11, был рекомендован как более предпочтительный вследствие меньшей токсичности молибдена. Все синтезированные катализаторы позволяют достичь 100%-ной конверсии ДБТ на 60-й минуте реакции.

В работе [72] был исследован катализатор V/W–HMS в процессе окислительного обессеривания модельного дизельного топлива, содержащего ДБТ. Результаты показали, что он продемонстрировал высокую катализическую активность, снижая содержание ДБТ в смеси на 95%. Синергетический эффект ванадия и вольфрама состоит в уменьшении ширины запрещенной зоны металлической фазы катализатора, что облегчает переход электронов из валентной зоны в проводящую и повышает катализическую активность материала. Это способствует более легкому образованию свободных радикалов и активных окислительных частиц, необходимых для окисления ДБТ.

В работе [73] был изучен вероятный механизм окисления сернистых соединений в присутствии биметаллического катализатора $\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). По мнению авторов, окисление ДБТ до сульфона ДБТ начинается с образования гидропероксомолибдата через нуклеофильную атаку *triet*-бутилгидропероксида на активные центры молибдена на поверхности носителя оксида алюминия. Затем гидропероксомолибдат превращается в пероксид молибдена с выделением *triet*-бутанола. Окисление атома серы в молекуле ДБТ происходит через нуклеофильную атаку на пероксокомплекс, что приводит к образованию сульфоксида и восстановлению пероксида молибдена, сульфоксид затем окисляется до сульфона (рис. 2).

В работе [73] также было изучено влияние второго металла (вольфрама, титана или ванадия) на активность молибденсодержащего ка-

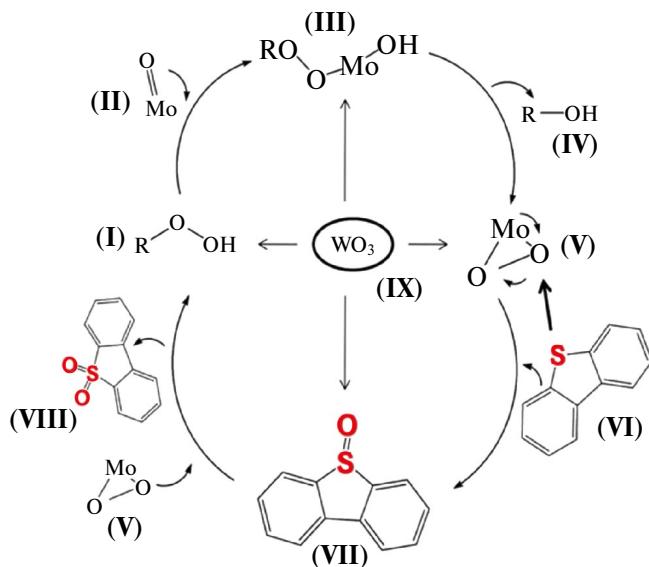


Рис. 2. Механизм окисления сернистых соединений в присутствии бифункционального катализатора $\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (по материалам [73]).

тиализатора. Эффективность катализаторов, содержащих смеси двух металлов, уменьшается в порядке: $\text{W/Mo} > \text{Ti/Mo} > \text{V/Mo}$. Катализатор 16,5% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ демонстрирует 90,5% конверсии ДБТ, в то время как с добавлением вольфрама (4,35% $\text{WO}/16,52\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) достигается 100%-ное удаление ДБТ и 4,6-ДМДБТ. Это свидетельствует о том, что вольфрам улучшает дисперсность молибдена и эффективность действия катализатора.

Использование биметаллических систем в катализаторах на основе $\text{MoO}_x\text{--VO}_x$ обладает значительным преимуществом по сравнению с монометаллическими катализаторами $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [74]. Добавление V к Mo улучшает каталитические свойства, способствуя более сильному связыванию молибденовых частиц с носителем и повышению их дисперсности. Катализатор с содержанием 5%Mo и 15%V продемонстрировал высокую эффективность, достигая 97%-го окисления сернистых соединений и снижая содержание серы в углеводородной смеси с 619 до 17,3 ppm.

Рентгенофазовый анализ катализатора на основе оксидов Со и Mo выявил существование соединения CoMoO_4 как основного компонента во всех образцах, с образованием Co_3O_4 или MoO_3 при избытке соответствующего металла [75]. Данные РФЭС указывают на проявление элек-

тронодонорного эффекта кобальта, способствующего активации кислорода. Катализатор с мольным соотношением $\text{Co} : \text{Mo} = 2 : 1$ при проведении окисления модельной смеси продемонстрировал высокую эффективность, обеспечивая практически полную конверсию ДБТ в сульфон ДБТО₂ в мягких условиях. Высокая активность катализатора обусловлена как электронными эффектами, так и наличием поверхностных дефектов, а его стабильность после многократного использования подтверждена методом ИК-спектроскопии. Авторы предлагают механизм реакции, основанный на синергетическом взаимодействии кобальта и молибдена, где Co(II) активирует кислород, а Mo(IV) образует с ним пероксидные частицы, окисляющие сульфиды (рис. 3).

Переходные металлы на поверхности катализатора CoMo/SBA-15 образуют два типа активных центров: микрокристаллы молибдата, модифицированные Co, и фазу $\beta\text{-CoMoO}_4$, что придает таким катализаторам кислотные свойства. Исследования показали, что именно модифицированные кобальтом молибдатные микрокристаллы играют ключевую роль в окислении ДБТ, в то время как частицы $\beta\text{-CoMoO}_4$ не проявляют каталитической активности. Повышение концентрации частиц CoMo препятствует образованию неактивной фазы $\beta\text{-CoMoO}_4$ и одновременно способствует увеличению количества активных кобальт-модифицированных молибдатных микрокристаллов, что приводит к значительному улучшению каталитической эффективности [76].

Для катализаторов $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерно влияние кислотности поверхности катализатора на эффективность окислительного обессеривания модельного топлива. Кислотные центры Льюиса играют ключевую роль в селективном окислении бензотиофена, способствуя его преимущественной адсорбции на поверхности катализатора, в то время как кислотные центры Бренстеда, напротив, снижают селективность процесса [77]. Активность катализатора в окислительном обессеривании повышается с увеличением силы кислотных центров Льюиса, а также плотности кислотных центров Бренстеда [78].

Шпинелевые структуры, содержащие кобальт и марганец в виде частиц CoMn_2O_4 и MnCo_2O_4 , были успешно применены для аэробного окис-

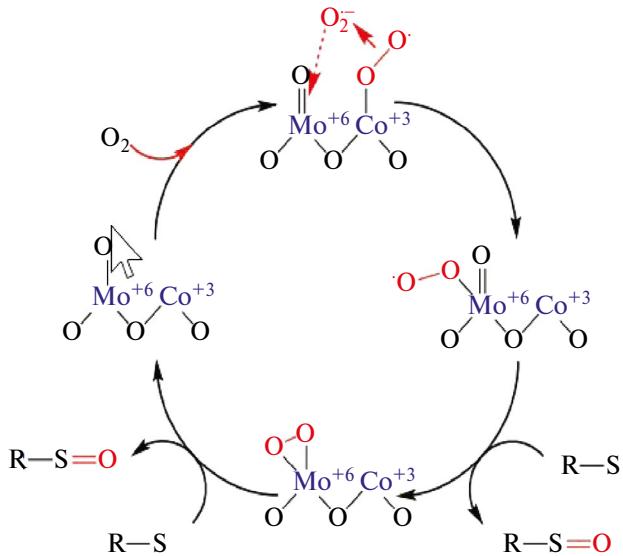


Рис. 3. Предполагаемый механизм активирования кислорода и окисления сульфидов (по материалам [75]).

ления серосодержащих соединений [79]. Высокая активность катализаторов была достигнута существованием в шпинелевой структуре окислительно-восстановительных пар $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, а также высокой подвижностью кислорода. Для аэробного окислительного обессеривания кислородом воздуха были успешно использованы CoMo биметаллические оксиды, которые эффективно катализировали окисление тиофеновых соединений при 80–120°C и атмосферном давлении, в то время как индивидуальные оксиды Co или Mo не проявляют каталитической активности. Авторы полагают, что в биметаллической системе частицы Co(II) проявляют способность активировать кислород, а частицы Mo(IV) непосредственно участвуют в окислении сульфидов, образуя реакционноспособные частицы [80].

Высокую активность в окислительной десульфуризации модельной смеси на основе ДБТ проявили содержащие в качестве второго металла Ni, Co и Zn биметаллические катализаторы на основе оксида молибдена, обеспечивая при 40°C 100%-ное удаление ДБТ из смеси с его содержанием 1000 ppm. В качестве носителя служил рекристаллизованный цеолит HY с высокоразвитой мезопористой структурой, пригодной для удаления объемной молекулы ДБТ. Присутствие никеля негативно воздействовало на дисперсию

частиц молибдена, а присутствие кобальта и цинка улучшало дисперсию молибдена. Никель легко взаимодействует со структурой оксида алюминия, что приводит к выделению алюминия и разрушению кристаллической структуры цеолита. Цинк и кобальт ингибируют рост кристаллов MoO_3 , приводя к улучшению дисперсности молибдена и повышению льюисовской кислотности [81].

Для окислительного обессеривания модельной смеси и реального топлива (бензина) была применена комбинированная экстракционно-окислительная система, действующим началом которой были ванадий-хромсодержащие катализаторы, полученные двухстадийным методом пропитки мезопористого силиката KIT-6. Наилучшие результаты — удаление 97% ДБТ из модельной смеси и 90% из реального топлива — показал катализатор с максимальным содержанием ванадия, обеспечивавший также сохранение активности после четырехкратного использования и регенерации [82].

Биметаллический церий-ванадиевый катализатор, в котором биметаллическая система $\text{CeVO}_4/\text{BNNS}$ нанесена на нитрид бора BNNS, показал хорошие результаты в окислительном обессеривании дизельного топлива. Это было достигнуто благодаря синергетическому эффекту биметаллических оксидов CeVO_4 и высокому сродству BNNS к серосодержащим соединениям [83].

Полученный сольвотермальным синтезом биметаллический катализатор SnMo-MOF показал хорошие результаты в окислении в мягких условиях дифенилсульфида и дифурфурилсульфида. Введение олова усиливало льюисовскую кислотность поверхности катализатора, а перенос электрона между оловом и молибденом приводил к синергетическому биметаллическому эффекту, что в итоге дало 98% селективности окисления сульфидов до соответствующих сульфонов [84].

Алюмосиликатные цеолиты, являясь универсальным материалом, имеют огромное значение для промышленного катализа, поскольку их кислотные центры Бренстеда и Льюиса в значительной степени определяют активность, селективность и стабильность каталитических реакций. В отличие от хорошо изученных кислотных центров Бренстеда, участвующих в кислотно-катализируемых реакциях, вопрос об эффективности и роли кислотных центров Льюиса,

образованных алюминием, связанным с каркасом цеолита или находящимся вне его, в реакциях селективного окисления остается открытым. В работе [85] путем точного регулирования времени кислотной обработки ультрастабильного цеолита Y был образован трехкоординированный алюминий, и в результате сформировались трехкоординационные кислотные центры Льюиса, каталитически активные в реакции окислительного обессеривания с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. Важно отметить, что активность была связана именно с этими трехкоординированными кислотными центрами Льюиса, а не с кислотными центрами, связанными с внекаркасным алюминием. Наиболее вероятная микроструктура трехкоординированного алюминия с кислотностью Льюиса была подтверждена расчетами функционала плотности. Важно отметить, что как супероксидный, так и гидроксильный радикалы являлись активными формами кислорода в каталитических реакциях. Благодаря своим характеристикам, а именно размеру и свойствам атомов, ионы Al^{3+} способны легко интегрироваться в кремниевую структуру SBA-15. Замещение ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} приводит к образованию большого числа кислотных центров Бренстеда и Льюиса, что значительно повышает кислотность материала [26, 86, 87]. Для модификации носителя алюминием применяются различные методы, такие как пропитка по влагоемкости, прямой синтез и постсинтез. Метод постсинтеза обеспечивает наиболее эффективное включение алюминия в структуру материала [88], данные спектроскопии ЯМР подтверждают, что в модифицированных материалах алюминий преимущественно находится в тетраэдрическом окружении, что свидетельствует об успешном встраивании атомов алюминия в кристаллическую структуру материала [89]. Титано-алюмосиликатный катализатор превращает ДБТ в сульфоксид и сульфон через радикальный механизм реакции окисления (рис. 4). Сначала титан реагирует с пероксидом водорода, образуя титановый пероксокомплекс, затем связь $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ разрывается, образуя $\text{Ti}-\text{OOH}$ и $\text{Si}-\text{OH}$, и комплекс Ti -пероксид подвергается нуклеофильной атаке атомом серы с образованием сульфоксида. На следующей стадии сульфоксид дibenзотиофена подвергается дальнейшему окислению другим титан-пероксокомплексом и образует дibenзотиофенсульфон; катализатор Al-SBA-15 в отсутствие титана не проявляет фотокатализитической активности [90].

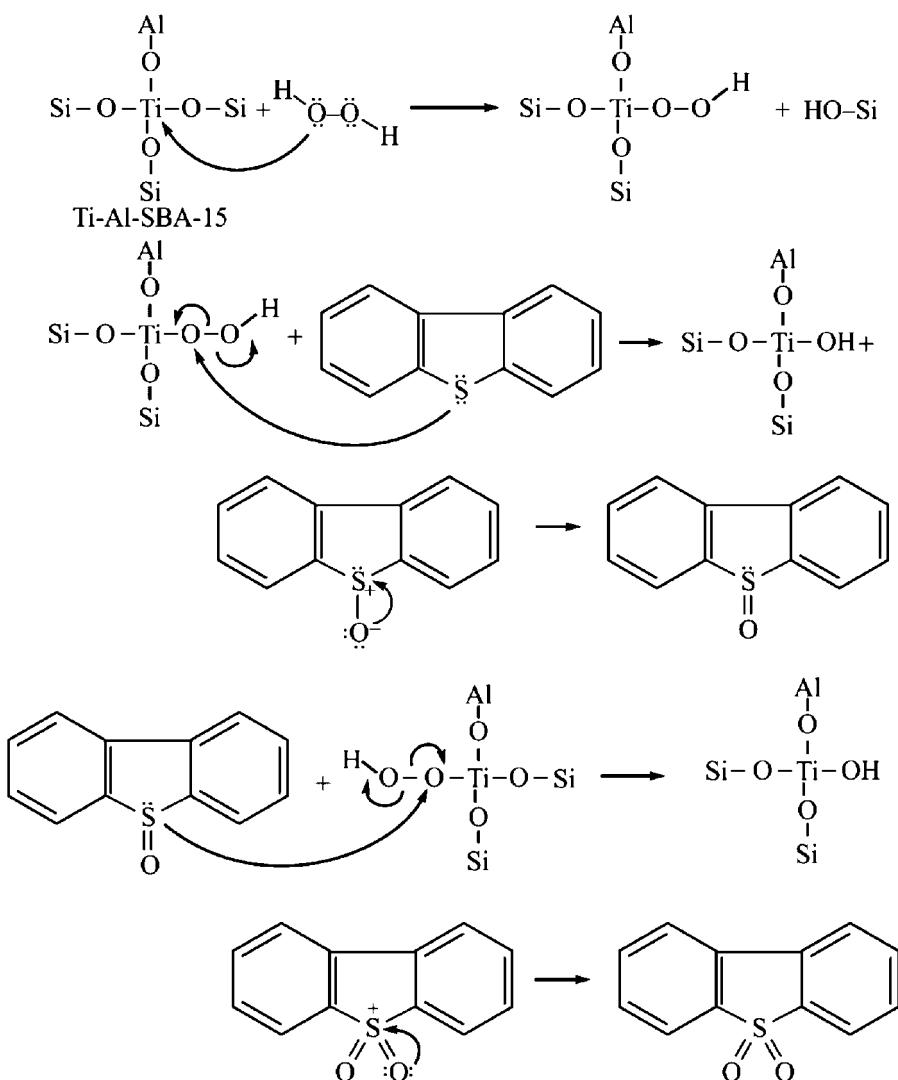


Рис. 4. Предполагаемый механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора Al-Ti-SBA-15 (по материалам [90]).

Совместное присутствие оксидов церия и циркония при их нанесении на SBA-15 значительно повышает эффективность окисления сернистых соединений в углеводородном топливе. Цирконий Zr^{4+} , выступая как кислота Льюиса, повышает кислотность катализатора и его окислительную способность за счет высокой электрофильности церия, что усиливает адсорбцию серы. Исследования катализаторов Ce-Zr-SBA-15, полученных прямым синтезом и методом постсинтеза, подтвердили преимущества прямого включения Ce и Zr в матрицу SBA-15. Такой подход обеспечивает более высокую дисперсию оксидов Ce, меньший размер частиц и наличие изолированных частиц Zr^{4+} , что в совокупности приводит к повышению активности

катализатора в реакциях окисления ДБТ, 4,6-диметилдibenзотиофена и бензотиофена с использованием пероксида водорода в качестве окислителя [91]. В табл. 1 приведены сравнительные характеристики некоторых биметаллических катализаторов на основе мезопористых носителей для окислительного обессеривания модельных углеводородных смесей, содержащих органические соединения серы. В цитируемых работах было достигнуто практически полное удаление серы из модельных углеводородных смесей за счет синергетического эффекта биметаллических систем, обеспечивающих протекание реакции за счет дополнительного эффекта второго металла и/или появления кислотной функции катализатора включением оксида алюминия.

Таблица 1. Биметаллические катализаторы окислительного обессеривания

Катализатор	Количество металлов, %	Субстрат	Окислитель, H_2O_2	Конверсия, %
30% FeO_x /SBA-15 ^[92] 30% FeO_x /Zr-SBA-15	30%Fe, Si/Zr = 10	ДБТ	кат. = 0,1 г, [O]/S = 20, 30 мин, 60°C	100
30% V_2O_5 /Zr-SBA-15 ^[93]	30%V, Si/Zr = 10	ДБТ	кат. 1 г/л, [O]/S = 10, 40 мин, 60°C	>99
Ti-Al-SBA-15 ^[90]	7,5%Ti	ДБТ	кат. 0,05 г/20 мл, H_2O_2 = 0,5 мл, 40 мин, 70°C	92,7
VO_x -Ga-SBA-15 ^[94] VO_x -Al-SBA-15	V/Si = 1/30, Si/Ga = 20, Si/Al = 20	ДБТ	кат. 60 мг/20 мл, [O]/S = 12, 15 мин, 60°C	100
Ce-SBA-15 ^[91] Ce-Zr-SBA-15	Si/Ce = 20, Si/(Ce + Zr) = 20	ДБТ, БТ	кат. 60 мг, [O]/S = 12, 15 мин, 60°C	100, 80
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /ZrO ₂ -SiO ₂ ^[95]	25,9%HPW	ДБТ	кат. 0,1 г/10 мл, [O]/S = 2, 240 мин, 70°C	100
20%HPW/Zr-HMS ^[96]	20%HPW, Si/Zr = 10	ДБТ	кат. 70 мг/10 мл, H_2O_2 = 0,3 мл, 30 мин, 60°C	95
MoZn/RHY ^[97]	10%Mo, 2%Zn	ДБТ	кат. 10 г/л, [O]/S = 10, 30 мин, 40°C	100
0,05%Fe5%Mo/SBA-15 ^[98]	0,05%Fe, 5%Mo	ДБТ	кат. 0,0189 г, [O]/S = 2 : 1, 30 мин, 60°C	100
5%W/5%Al-SBA-15 ^[99]	5%W, 5%Al	ДБТ	кат. 0,0189 г, [O]/S = 4 : 1, 30 мин, 60°C	100
7%Mo/1%Al-SBA-15 ^[100]	1%Mo, 1%Al	ДБТ	кат. 0,0189 г, [O]/S = 6 : 1, 30 мин, 60°C	100

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Влияние промотирования молибденом на активность и стабильность кобальтового катализатора окисления CO было исследовано в работе [101], в которой был синтезирован в одну стадию кобальтовый катализатор, нанесенный на мезопористый носитель SBA-15 и промотированный молибденом, обладающий высокой устойчивостью к воздействию водяного пара и диоксида серы (SO_2) в процессе окисления CO при 730°C. Наличие в составе катализатора высокодисперсных частиц Co_3O_4 и молибдена приводит к конверсии CO на уровне 90%, а катализатор без молибдена показывает значительно меньшую конверсию CO — всего 55%. Повышенная эффективность промотированного катализатора объясняется сильным взаимодействием между

кобальтом и молибденом, так как это взаимодействие приводит к росту кислотных свойств катализатора.

Соотношение Si/Al в мезопористом алюмосиликатном носителе (Al-SBA-15) оказывает влияние на каталитические свойства нанесенных на него наночастиц серебра и на активность катализаторов не только в окислении сероорганических соединений, но и в других процессах, например в окислении CO в присутствии водорода [102]. Из синтезированных методом пропитки Ag-катализаторов с различным содержанием Al катализатор Ag/Al-SBA-15 с мольным соотношением Si/Al = 200 продемонстрировал наилучшие показатели активности, селективности и стабильности в окислении CO в присутствии водорода. Введение небольшого количества Al способствует формированию высокодисперсных наночастиц Ag, что увеличивает каталитическую

активность и замедляет их агрегацию. Возрастание содержания Al также улучшает структуру носителя и увеличивает количество кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Серебро, в свою очередь, обеспечивает высокую активность катализатора при низких температурах [102]. В процессе сухого риформинга метана высокую активность проявил также катализатор Ni–Al на носителе Al-SBA-15, полученный в присутствии $\text{HCl} + \text{NaCl}$ наряду с катализаторами Ni–Zr, Ni–Ti с использованием различных сред (HCl , NaCl , $\text{HCl} + \text{NaCl}$) [103].

Для очистки топочного газа от SO_2 и NO_x при низкой температуре были использованы железосодержащие и железомедные металлоорганические каркасы для активации пероксомоносульфата. Эти каркасы, содержащие окислительно-восстановительные пары $\text{Fe}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Fe}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$, инициируют активацию пероксомоносульфата и генерируют реакционноспособные частицы, окисляющие SO_2 на 100% и NO_x на 86,5% [104]. В работе [105] для окисления пероксидом водорода пироконденсата, полученного с этиленовых установок различной мощности, использованы в качестве катализатора содержащие РЗЭ (церий, лантан) полиоксовольфраматы, нанесенные на микроструктурированный углеродный материал; конверсия непредельных углеводородов при окислении фракции достигает 95–99%.

Биметаллические катализаторы показывают высокую активность и селективность в реакциях изомеризации ароматических углеводородов, превосходя монометаллические аналоги, что обусловлено синергетическим эффектом между двумя металлами. Биметаллический катализатор увеличивает выход желаемых разветвленных алканов и уменьшает количество нежелательных низкомолекулярных газообразных продуктов [106]. В ходе реакций, протекающих на поверхности бифункциональных катализаторов, существует жесткая конкуренция между изомеризацией и крекингом (β -расщепление). При изомеризации алканов на металлических центрах платины происходит также их дегидрирование. Образующийся алкан протонируется с образованием карбокатиона, который далее перегруппировывается в разветвленный алкан с дальнейшим его гидрированием на металлических центрах до изоалкана.

Цеолиты — эффективные катализаторы крекинга и изомеризации углеводородов, но они

подвержены закоксовыванию, что со временем снижает их активность [107]. Добавление благородных металлов, таких как платина и палладий, предотвращает накопление кокса, активируя связи углерод–углерод, углерод–водород и водород–водород, а также способствует очистке поверхности катализатора водородом. Даже небольшое количество платины увеличивает срок службы цеолита, способствуя диссоциации водорода и образованию протонов, блокирующих образование кокса на кислотных центрах, а эффективность благородных металлов зависит от их расположения на цеолите [108]. Катализаторы, содержащие металл двух типов, превосходят по активности и селективности монометаллические системы в реакции изомеризации гептана [109]. Значительное количество кислотных центров Льюиса и более высокая дисперсность платины способствуют улучшению показателей процесса гидрирования–дегидрирования и снижению доли нежелательных реакций гидрогенизации и крекинга.

Прямой синтез аминов из спиртов представляет собой важную катализитическую реакцию, для которой широко используются гомогенные биметаллические комплексы на основе рутения и ирида, действующие по механизму заимствования или автопереноса водорода [110]. Гетерогенные никельсодержащие катализаторы, такие как наночастицы никеля [111, 112] и смешанные оксиды, демонстрируют хорошую эффективность, но обладают рядом недостатков, включая высокую стоимость, низкую дисперсность металла, выщелачивание никеля и снижение активности при низких содержаниях. Биметаллические катализаторы Ni–Pd представляют собой перспективную альтернативу благодаря уникальным свойствам, возникающим в результате взаимодействия палладия и никеля на оксиде алюминия. Палладий, склонный к диспергированию в виде PdO_x и агрегации при высоких температурах, модифицирует свойства никеля, который может образовывать различные оксидные частицы с разным взаимодействием с носителем. Это синергетическое взаимодействие приводит к повышению активности в реакциях гидрирования, что открывает новые возможности для разработки более эффективных и экологически чистых процессов синтеза аминов. В работе [113] добавление β -циклогексстрина (β -CD) при приготовлении биметаллических катализаторов $\text{NiPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки улучшает их эффективность в реакции аминирования спиртов. β -CD способствует образованию более

мелких и легко восстанавливаемых частиц оксида никеля, обогащенных поверхностным никелем. Это происходит благодаря комплексообразованию β -CD с предшественником Ni, что препятствует образованию трудновосстанавливаемых алюминатов никеля.

Гидрирование на биметаллических катализаторах часто основано на активации водорода с помощью двух атомов металла и переносе активированного водорода к молекуле-мишени, что было показано при исследованиях биядерных металлоорганических комплексов PtRh. Синергетический эффект двух металлических центров обеспечивает высокую эффективность диссоциации водорода и последующего восстановления субстрата, например N_2O [114]. Селективное гидрирование ацетилена до этилена представляет собой сложную задачу, поскольку этилен также может быть легко гидрирован до этана, что снижает выход целевого продукта. При решении этой задачи биметаллические катализаторы демонстрируют превосходную активность и селективность по сравнению с их монометаллическими аналогами. Вхождение в состав катализатора двух разных металлов приводит к синергетическому эффекту, улучшающему их катализитические свойства. В работе [115] исследована селективная гидрогенизация ацетилена на биметаллических катализаторах AgPd и CuPd, синтезированных на носителях TiO_2 и SiO_2 . Хемосорбционные измерения показали, что Pd предпочитает поверхностное расположение в присутствии Cu и подповерхностное в присутствии Ag. Рентгеновская спектроскопия показала более равномерное распределение наночастиц на SiO_2 , структура поверхности катализатора динамична и зависит от газовой среды и применяемого носителя. Биметаллические катализаторы продемонстрировали повышенную селективность по этилену ($>92\%$) по сравнению с монометаллическими Pd-катализаторами.

Удаление нитрат-ионов (NO_3^-) с использованием биметаллических катализаторов и водорода (H_2) — перспективный метод очистки воды, активно исследуемый в настоящее время, а альтернативой водороду может выступать муравьиная кислота. Наиболее эффективными для этого процесса признаны катализаторы, сочетающие благородный металл (палладий или платину) с промотирующим металлом (медь, олово, индий). Ключевую роль играют биметаллические центры, где активные центры благородного ме-

талла соседствуют с промоторами. Монометаллические центры, изолированные от промотора, катализитической активностью в восстановлении нитратов не обладают [116].

Гидротермальный синтез катализаторов Cu/Sn-SBA-15 проводили варьированием методов добавления источников металла: до или после предшественника кремнезема, в виде порошка или растворенными в спирте, а также в конкурентных (алюминиевых) ионных средах [117]. Добавление металлов, особенно в растворенном виде, способствовало улучшению текстурных свойств, увеличивая толщину стенок SBA-15, вероятно, за счет ионных притяжений в высокозаряженных средах. FTIR-спектроскопия выявила изменения в области растяжения гидроксильных групп и значительное увеличение кислотности Бренстеда и Льюиса, особенно и при добавлении алюминия. Катализаторы продемонстрировали высокую конверсию этанола при умеренных температурах, с максимальной селективностью по ацетальдегиду при 300°C . Алюминиевая среда положительно влияла на нанесение олова, но не меди. Олово увеличивало кислотность Льюиса, медь — конверсию этанола при низких температурах и количество микро- и мезопор, возможно, за счет образования оксидов металлов. В целом олово и медь оказались эффективными для селективного окисления, дегидрирования, гидроксилирования, парового риформинга и реакций этерификации [118]. Для проведения высокотемпературного окисления метана были использованы модифицированные платиной содержащие палладий катализаторы на основе гексаалюмината марганца. Такие катализаторы с атомным соотношением Pt/Pd менее 0,25 обладают сопоставимой или меньшей активностью, но с большей стабильностью при повышенных температурах и скоростях газового потока по сравнению с палладиевым катализатором [119].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биметаллические катализаторы на основе переходных металлов и носителей с кислотной функцией демонстрируют значительные преимущества по сравнению с монометаллическими аналогами в окислительных процессах, что связано с синергетическими взаимодействиями между двумя металлами, усиливающими катализитическую активность и эффективность действия каждого активного компонента. Выбор оксидов переходных металлов, таких как

железо, молибден, вольфрам, медь, кобальт, для создания биметаллических катализаторов основан на их высокой активности в окислительных процессах, а включение алюминия в состав катализатора способствует увеличению его кислотности и положительно сказывается на окислении соединений серы, являющихся основаниями Льюиса. Синергетические эффекты между компонентами и высокая стабильность катализаторов свидетельствуют об их высоком потенциале для разработки экологически безопасных методов обессеривания углеводородного сырья. Имеются и недостатки известных биметаллических катализаторов: все еще остаются открытыми вопросы, касающиеся оптимизации их состава, структуры и условий реакции для достижения максимальной эффективности; известные биметаллические катализаторы требуют значительного количества металла в составе активной фазы, что увеличивает их стоимость и ограничивает коммерческое применение. Длительное время реакций в таких системах затрудняет их использование в промышленных условиях, где требуется высокая скорость процесса; потребление значительного объема окислителя также является серьезным недостатком.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Синикова Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Гуль Олеся Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6708-0058>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mjalli F.S., Ahmed O.U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., AlNashef I.M.* Deep oxidative desulfurization of liquid fuels // *Reviews in Chem. Engineering*. 2014. V. 30. № 4. P. 337–378.
<https://doi.org/10.1515/revce-2014-0001>
2. ГОСТ 32139-2019. Межгосударственный стандарт. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии.
3. *Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S.* A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. ID229.
<https://doi.org/10.3390/catal9030229>
4. *Desai K., Dharaskar S., Khalid M., Gedam V.* Effectiveness of ionic liquids in extractive–oxidative desulfurization of liquid fuels: a review // *Chem. Pap.* 2022. V. 76. № 4. P. 1989–2028.
<https://doi.org/10.1007/s11696-021-02038-3>
5. *Sikarwar P., Gosu V., Subbaramaiah V.* An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels // *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 35. № 6. P. 669–705.
<https://doi.org/10.1515/revce-2017-0082>
6. *Mohamed Magdy E.-S., Al-Yacoub Z.H., Vadakumar J.V.* Biocatalytic desulfurization of thiophenic compounds and crude oil by newly isolated bacteria // *Front. Microbiol.*, Sec. *Microbiotechnology*. 2015. V. 6. ID112
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00112>
7. *Malani R.S., Baighe A.H., Bhasarkar J.B., Moholkar V.S.* Kinetic modelling and process engineering aspects of biodesulfurization of liquid fuels: Review and analysis // *Bioresour. Technol. Rep.* 2021. V. 14. ID100668.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100668>
8. *Li J., Yang Z., Li S., Jin Q., Zhao J.* Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 82. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.10.020>
9. *Dammaliki G.I., Saleh T.A.* Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 307. P. 914–927.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.143>
10. *Shah S.S., Ahmad I., Ahmad W., Ishaq M., Khan H.* Deep desulphurization study of liquid fuels using acid treated activated charcoal as adsorbent // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 7867–7873.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00914>
11. *Muhammad Nobi Hossain, Hoon Chae Park, Hang Seok Choi.* A comprehensive review on catalytic oxidative

- desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. ID229. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>
12. *Xian Bin Lim ab, Wee-Jun Ong*. A current overview of the oxidative desulfurization of fuels utilizing heat and solar light: from materials design to catalysis for clean energy // *Nanoscale Horiz.* 2021. V. 6. P. 588–633 <https://doi.org/10.1039/d1nh00127b>
13. *Haruna A., Merican Z.A., Musa S.G.* Recent advances in catalytic oxidative desulfurization of fuel oil: A review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 112. P. 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.023>
14. *Khalid H., Umar A., Saeed M.H., Nazir M.S., Akhtat T., Ikhlaq A., Ali Z., Hassan S.U.* Advances in fuel oil desulfurization: a comprehensive review of polyoxometalate catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2025. V. 141. P. 32–45. <http://doi.org/10.1016/j.jec.2024.06.043>
15. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonnier C.* Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 9. ID344. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>
16. *Liu F., Yu J., Qazi A.B., Zhang L., Liu X.* Metal-based ionic liquids in oxidative desulfurization: a critical review // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. № 3. P. 1419–1435. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05855>
17. *Yuan B., Li X., Sun Y.* A short review of aerobic oxidative desulfurization of liquid fuels over porous materials // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 2. ID129. <https://doi.org/10.3390/catal12020129>
18. *Crucianelli M., Bizzarri B.M., Saladino R.* SBA-15 anchored metal containing catalysts in the oxidative desulfurization process // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 12. ID984. <https://doi.org/10.3390/catal9120984>
19. *Xiong J., Zhu W., Ding W., Yang L., Zhang M., Jiang W., Zhao Z., Li H.* Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as a high efficiency catalyst for the oxidative desulfurization of fuel // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 22. P. 16847–16855. <https://doi.org/10.1039/C4RA14382E>
20. *Duan Z., Bian H., Gao Z., Zhu L., Xia D.* Green fuel desulfurization with β -cyclodextrin aqueous solution for thiophenic sulfides by molecular inclusion // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 10. P. 9690–9701. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02349>
21. *Nurwita A., Stawicka K., Trejda M.* SBA-15 type mesoporous silica modified with vanadium as a catalyst for oxidative and extractive oxidative desulfurization processes // *Materials*. 2024. V. 17. № 16. ID4041. <https://doi.org/10.3390/ma17164041>
22. *Truong T.H., Vu D.C., Pham X.N.* Direct synthesis of Cu–TiO₂–SBA–16 photocatalysts and its application for the oxidative desulfurization of fuel oil model // *Vietnam J. of Catalysis and Adsorption*. 2024. V. 13. № 3. P. 36–41. <https://doi.org/10.62239/jca.2024.055>
23. *Moghadasi Z., Baghernia J.* Preparation and identification of MCM-41 catalyst and its application in the oxidation reaction of sulfide to sulfoxide // *Nanomaterials Chemistry*. 2024. V. 2. № 1. P. 38–50. <https://doi.org/10.22034/nc.2024.459131.1032>
24. *Wang F., Xiao K., Shi L., Bing L., Han D., Wang G.* Catalytic oxidative desulfurization of model fuel utilizing functionalized HMS catalysts: characterization, catalytic activity and mechanistic studies // *React. Chem. Eng.* 2021. V. 6. № 2. P. 289–296. <https://doi.org/10.1039/DORE00373E>
25. *Ding Y., Wang J., Liao M., Li J., Zhang L., Guo J., Wu H.* Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene by novel POM-based IL immobilized on well-ordered KIT-6 // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 418. ID129470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129470>
26. *Zou J., Lin Y., Wu S., Wu M., Yang C.* Construction of bifunctional 3-D ordered mesoporous catalyst for oxidative desulfurization // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 264. ID118434. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118434>
27. *Nawaf A.T., Abdulmajeed B.A.* Design of oscillatory helical baffled reactor and dual functional mesoporous catalyst for oxidative desulfurization of real diesel fuel // *Chem. Eng. Res. Des.* 2024. V. 209. P. 193–209. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.07.032>
28. *Lu Y., Yue C., Liu B., Zhang M., Li Y., Yang W., Lin Y., Pan Y., Sun D., Liu Y.* The encapsulation of POM clusters into MIL-101 (Cr) at molecular level: LaW₁₀O₃₆@ MIL-101 (Cr), an efficient catalyst for oxidative desulfurization // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 311. ID110694. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110694>
29. *We S., He H., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Kang L., Qian H., Zhu C.* Preparation, characterization, and catalytic performances of cobalt catalysts supported on KIT-6 silicas in oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Fuel*. 2017. V. 200. P. 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.052>
30. *Ahmadian M., Anbia M.* Highly efficient oxidative desulfurization catalyzed by copper-based materials using hydrogen peroxide as oxidant // *Fuel*. 2022. V. 324. Pt. A. ID124471. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124471>
31. *Guo H., Lu X., Zhang W., Zhang M., Zhao L., Zhou D., Xia Q.* Highly efficient oxidation of various thioethers with molecular oxygen catalyzed by bimetallic SnMo-MOF // *Mol. Catal.* 2024. V. 569. ID114555. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114555>

32. *Mokhtar W.N.A.W., Wan Abu Bakar W.A., Ali R., Kadir A.A.A.* Development of bimetallic and trimetallic oxides doped on molybdenum oxide based material on oxidative desulfurization of diesel // *Arab. J. Chem.* 2018. V. 11. № 8. P. 1201–1208.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.020>
33. *Otaghsaraei S.S., Kazemeini M., Hasannia S., Ekramipooya A.* Deep oxidative desulfurization via rGO-immobilized tin oxide nanocatalyst: Experimental and theoretical perspectives // *Adv. Powder Technol.* 2022. V. 33. № 3. ID103499.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103499>
34. *Chen X., Luo J., Khan S., Shi R., Li P., Shi S., Hu J., Shi F.* Thick pore walls mesoporous silicon composites based on phosphomolybdc acid: an efficient catalyst for oxidation desulfurization reaction // *J. Phys. Chem. Solids.* 2023. V. 173. ID111118.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111118>
35. *Said S., Abdelrahman A.A.* Atomic layer deposition of MoO_3 on mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by sol–gel method as efficient catalyst for oxidative desulfurization of refractory dibenzothiophene compound // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 95. P. 308–320.
<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05332-w>
36. *Boshagh F., Rahmani M., Rostami K., Yousefifar M.* Key factors affecting the development of oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // *Energy Fuels.* 2021. V. 36. № 1. P. 98–132.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels/c03396>
37. *Yu L., Cui W.G., Zhang Q., Li Z.F., Shen Y., Hu T.L.* Atomic layer deposition of nano-scale molybdenum sulfide within a metal–organic framework for highly efficient hydrodesulfurization // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. № 4. P. 1294–1301.
<https://doi.org/10.1039/DOMA00955E>
38. *Akbari A., Chamack M., Omidkhah M.* Reverse microemulsion synthesis of polyoxometalate-based heterogeneous hybrid catalysts for oxidative desulfurization // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. № 15. P. 6513–6524.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04458-0>
39. *Khan Z., Ali S.* Oxidative desulphurization followed by catalytic adsorption method // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2013. V. 18. № 2. P. 14–28.
<https://hdl.handle.net/10520/EJC151789>
40. *Oyewem A., Abdulkareem A.S., Tijani J.O., Bankole M.T., Abubakre O.K., Afolabi A.S., Roos W.D.* Controlled syntheses of multi-walled carbon nanotubes from bimetallic Fe–Co catalyst supported on kaolin by chemical vapour deposition method // *Arab. J. Sci. Eng.* 2019. V. 44. P. 5411–5432.
<https://doi.org/10.1007/s13369-018-03696-4>
41. *Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G.* Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 11. P. 5780–5817.
<https://doi.org/10.1021/cr300096b>
42. *Munnik P., de Jongh P.E., de Jong K.P.* Recent developments in the synthesis of supported catalysts // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 14. P. 6687–6718.
<https://doi.org/10.1021/cr500486u>
43. *Pérez-Pastenes H., Núñez-Correa S., Pérez-López G., Ricardez-Sandoval L., Viveros-García T.* 2-Propanol dehydration and dehydrogenation on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ catalysts // *Revista Mexicana de Ingeniería Química.* 2021. V. 20. № 2. P. 1047–1058.
<https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat2360>
44. *Yang J., Zuo T., Lu J.* Effect of preparation methods on the hydrocracking performance of $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *Chin. J. Chem. Eng.* 2021. V. 32. P. 224–230.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.009>
45. *Hu Y., Zhang J., Huo H., Wang Z., Xu X., Yang Y., Lin K., Fan R.* One-pot synthesis of bimetallic metal–organic frameworks (MOFs) as acid–base bifunctional catalysts for tandem reaction // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. № 2. P. 315–322.
<https://doi.org/10.1039/C9CY01940E>
46. *Nasresfahani Z., Kassaei M.Z.* Nickel–copper bimetallic mesoporous nanoparticles: as an efficient heterogeneous catalyst for N-alkylation of amines with alcohols // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35 № 1. ID e6032.
<https://doi.org/10.1002/aoc.6032>
47. *Rex A., dos Santos J.H.Z.* The use of sol–gel processes in the development of supported catalysts // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2023. V. 105. № 1. P. 30–49.
<https://doi.org/10.1007/s10971-022-05975-x>
48. *Zhang J., Chen T., Jiao Y., Cheng M., Wang L.-L., Wang J.-L., Li X.-Y., Chen Y.-Q.* Improved activity of Ni–Mo/SiO₂ bimetallic catalyst synthesized via sol–gel method for methylcyclohexane cracking // *Petrol. Sci.* 2021. V. 18. № 5. P. 1530–1542.
<https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.08.009>
49. *Dongare S., Singh N., Bhunia H., Bajpai P.K.* Electrochemical reduction of CO₂ using oxide based Cu and Zn bimetallic catalyst // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 392. ID138988.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138988>
50. *Rudresha K., Zahir Hussain A., Ravikumar C.R., Anil Kumar M.R.* Bimetallic CuO–ZnO hybrid nanocomposite materials for efficient remediation of environmental pollutants // *ChemistrySelect.* 2023. V. 8. № 29. ID e202300583.
<https://doi.org/10.1002/slct.202300583>
51. *Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г.* Влияние состава оксидных слоев, полученных методом плазменно-

- электролитического окисления, на механизм пероксидного окисления сераорганических соединений // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 262–270.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120020021>
52. Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Маслаков К.И., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гантман М.Г., Ростовщикова Т.Н. Наноструктурированные NiMo- и NiW-катализаторы окисления тиофена, полученные методом лазерного электродиспергирования // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1575–1583.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719100029>
53. Guan S., Yu R., Guo F., Fang Y., Ji L. Facile synthesis of ultra-fine nanoporous Pt co-catalyst decorated on P25 and its highly efficient photocatalytic activity // Ionics. 2021. V. 27. P. 1633–1643.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-03958-6>
54. Lu J. A perspective on new opportunities in atom-by-atom synthesis of heterogeneous catalysts using atomic layer deposition // Catal. Lett. 2021. V. 151. P. 1535–1545.
<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03412-8>
55. Zhang J., Zheng X., Yu W., Feng X., Qin Y. Unravelling the synergy in platinum-nickel bimetal catalysts designed by atomic layer deposition for efficient hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane // Appl. Catal. B: Environ. 2022. V. 306. ID121116.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121116>
56. Labbe M., Clark M.P., Cadien K., Ivey D.G. Bifunctional Mn-Fe Oxide Catalysts for Zn-Air Battery Air Electrodes Fabricated Through Atomic Layer Deposition // Batter. Supercaps. 2024. V. 7. № 9. ID e202400133.
<https://doi.org/10.1002/batt.202400133>
57. Srivastava V.C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // RSC Adv. 2012. V. 2. № 3. P. 759–783.
<https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
58. Zhang X., Zhang Z., Zhang B., Yang X., Chang X., Zhou Z., Wang D.H., Zhang M.H., Bu X.H. Synergistic effect of Zr-MOF on phosphomolybdic acid promotes efficient oxidative desulfurization // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 256. ID117804.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117804>
59. Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 25. P. 9049–9058.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00886>
60. Tang W., Yao Y., Huang X. Hydrogen-assisted thermocatalysis over Titanium Nanotube for oxidative desulfurization // Catalysts. 2021. V. 12. № 1. ID29.
<https://doi.org/10.3390/catal12010029>
61. Bai J., Song Y., Wang C., Chen H., Wei D., Bai L., Wang W., Yang L., Liang Y., Yang H. Engineering the electronic structure of Mo sites in Mn–Mo–O-mixed-metal oxides for efficient aerobic oxidative desulfurization // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 15. P. 12310–12318.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01476>
62. Elwan H.A., Zaky M.T., Farag A.S., Soliman F.S., Hassan M.E.D. Efficient pyridinium-based ionic liquid for deep oxidative desulfurization of model oil // J. Mol. Liq. 2020. V. 310. ID113146.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113146>
63. Liu Z., Zhang Y., Bai J., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W., Liang Y., Chen H. MoO_x nanoclusters decorated on spinel-type transition metal oxide porous nanosheets for aerobic oxidative desulfurization of fuels // Fuel. 2023. V. 334. Pt. 2. ID126753.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126753>
64. Jiang W., Gao X., Dong L., Xiao J., Zhu L.H., Chen G.Y., Xun S.H., Peng C., Zhu W.S., Li H.M. Aerobic oxidative desulfurization via magnetic mesoporous silica-supported tungsten oxide catalysts // Pet. Sci. 2020. V. 17. P. 1422–1431.
<https://doi.org/10.1007/s12182-020-00498-y>
65. Chen L., Yuan Z.Y. Design strategies of supported metal-based catalysts for efficient oxidative desulfurization of fuel // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 108. P. 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.12.025>
66. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., Murrieta F., Navarrete J., Jiménez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H₂O₂ catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al₂O₃ // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 305. № 1. P. 15–20.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.027>
67. Yang F., Wang R., Zhou S., Wang X., Kong Y., Gao S. Mesopore-encaged V–Mn oxides: Progressive insertion approach triggering reconstructed active sites to enhance catalytic oxidative desulfurization // Chin. J. Chem. Eng. 2022. V. 45. P. 182–193.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.05.015>
68. Nevanperä T.K., Ojala S., Laitinen T., Pitkäaho S., Saukko S., Keiski R.L. Catalytic oxidation of dimethyl disulfide over bimetallic Cu–Au- and Pt–Au-catalysts supported on Al₂O₃, CeO₂ and CeO₂–Al₂O₃ // Catalysis. 2019. V. 9. № 7. ID603.
<https://doi.org/10.3390/catal9070603>
69. Liu S., Zhao F., Sun H., Liu X., Cui B. Iron promotion of V-HMS mesoporous catalysts for ultra-deep oxidative desulfurization // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 32. № 2. ID e4082.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4082>
70. Aslam S., Subhan F., Yan Z., Yaseen M. Facile fabrication of confined spaces with molybdenum atoms

- for fast oxidative desulfurization of fuel oil // *Sep. Purif. Technol.* 2024. V. 344. P. 127301.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127301>
71. *Haghghi M., Gooneh-Farahani S.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophenes over metallic and bimetallic supported ZSM-11 catalysts: x La/ y Mo-ZSM-11 as an efficient bimetallic catalyst // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. V. 106. P. 61–69.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.007>
72. *Jamali N., Ramezani N., Mousazadeh M.H.* Modified mesoporous HMS supported V/W for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Phys. Chem. Res.* 2021. V. 9. № 4. P. 637–649.
<https://doi.org/10.22036/pcr.2021.276639.1898>
73. *Wan Abu Bakar W.A., Ali R., Kadir A.A.A., Mokhtar W.N.A.W.* Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // *Fuel Process. Technol.* 2012. V. 101. P. 78–84.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.004>
74. *Alvarez-Amparán M.A., Cedeno-Caero L.* $\text{MoO}_x\text{--VO}_x$ based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of $\text{MoO}_x\text{--VO}_x$ interaction on the catalytic performance // *Catal. Today*. 2017. V. 282. Pt. 2. P. 133–139.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.002>
75. *Zhang Q., Zhang J., Yang H., Dong Y., Liu Y., Yang L., Wei D., Wang W., Bai L., Chen H.* Efficient aerobic oxidative desulfurization over Co–Mo–O bimetallic oxide catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 11. P. 2915–2922.
<https://doi.org/10.1039/C9CY00459A>
76. *Ramos J.M., Wang J.A., Chen L.F., Arellano U., Ramírez S.P., Sotelo R., Schachat P.* Synthesis and catalytic evaluation of CoMo/SBA-15 catalysts for oxidative removal of dibenzothiophene from a model diesel // *Catal. Commun.* 2015. V. 72. P. 57–62.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.007>
77. *Yan X.M., Mei Z., Mei P., Yang Q.* Self-assembled HPW/silica–alumina mesoporous nanocomposite as catalysts for oxidative desulfurization of fuel oil // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. P. 729–737.
<https://doi.org/10.1007/s10934-014-9819-2>
78. *Chen L., Ren J.T., Yuan Z.Y.* Increasing the utilization of SiBeta support to anchor dual active sites of transition metal and heteropolyacids for efficient oxidative desulfurization of fuel // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 305. ID121044.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121044>
79. *Eseva E., Dunko A., Latypova S., Grafov O., Cherednichenko K., Motyakin M.V., Anisimov A., Akopyan A.* Cobalt-manganese spinel structure catalysts for aerobic oxidative desulfurization // *Fuel*. 2024. V. 357. ID129689.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129.689>
80. *Jiabao B., Ya S., Chenxu W., Hou Ch., Donglei W., Liangjiu B., Wenxiang W., Lixia Y., Ying L., Huawei Y.* Engineering the electronic structure of Mo sites in Mn–Mo–O mixed-metal oxides for efficient aerobic oxidative desulfurization // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 15. P. 12310–12318.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01476>
81. *Naseri H., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F.* Investigation of Ni, Co, and Zn promoters on Mo/HY modified zeolite for developing an efficient bimetallic catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 325. ID111341.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111341>
82. *Mohammadi Z., Najafi Chermahini A., Kasiri Baboukani Z.* Oxidative desulfurization of real and model fuel using vanadium-chromium bimetallic catalysts supported on KIT-6 // *Res. Chem. Intermed.* 2024. V. 50. P. 597–624.
<https://doi.org/10.1007/s11164-023-05211-3>
83. *Li X., Shi J., Wang J., Xi L., Sun R., Zhang F., Wu X., Zhou Z., Ren Z.* Preparation of $\text{CeVO}_4/\text{BNNS}$ catalyst and its application in oxidation desulfurization of diesel oil // *Fuel*. 2023. V. 337. ID126875.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126875>
84. *Guo H., Lu X., Zhang W., Zhang M., Zhao L., Shou D., Xia Q.* Highly efficient oxidation of various thioethers with molecular oxygen catalyzed by bimetallic SnMo-MOF // *Mol. Catal.* 2024. V. 569. ID114555.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114555>
85. *Zhu Z., Ma H., Liao W., Tang P., Yang K., Su T., Ren W., Lü H.* Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 288. ID120022.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120022>
86. *Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li C.* Direct synthesis of Al–SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 28. P. 9739–9744.
<https://doi.org/10.1021/jp.049824j>
87. *Chandra Mouli K., Soni K., Dalai A., Adjaye J.* Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 404. № 1–2. P. 21–29.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.001>
88. *Gajardo J., Colmenares-Zerpa J., Peixoto A.F., Silva D.S.A., Silva J.A., Gispert-Guirado F., Chimentão R.J.* Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material // *J. Porous Mater.* 2023. V. 30. № 5. P. 1687–1707.
<https://doi.org/10.1007/s10934-023-01453-z>
89. *Ashirov R., Kimball M.R., O'Brien M., Bhuvanesh N., Blümel J.* Aluminum trichloride adducts of phosphine

- oxides: Structures, Solid-State NMR, and application // *Inorg. Chim. Acta*. 2024. V. 564. ID121952. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.121952>
90. *Pham X.N., Nguyen M.B., Doan H.V.* Direct synthesis of highly ordered Ti-containing Al–SBA-15 mesostructured catalysts from natural halloysite and its photocatalytic activity for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. № 8. P. 3351–3360. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06028>
91. *Rivoira L.P., Valles V.A., Martínez M.L., Sa-Ngasaeng Y., Jongpatiwut S., Beltramone A.R.* Catalytic oxidation of sulfur compounds over Ce–SBA-15 and Ce–Zr–SBA-15 // *Catal. Today*. 2021. V. 360. P. 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.005>
92. *Ramos J.M., Wang J.A., Flores S.O., Chen L.F., Naval N., Navarrete J., Domínguez J.M., Szpunar J.A.* Ultrasound-assisted synthesis and catalytic activity of mesostructured $\text{FeO}_x/\text{SBA-15}$ and $\text{FeO}_x/\text{Zr-SBA-15}$ catalysts for the oxidative desulfurization of model diesel // *Catal. Today*. 2020. V. 349. P. 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.059>
93. *Ramos J.M., Wang J.A., Flores S.O., Chen L., Arellano U., Noreña L.E., González J., Navarrete J.* Ultrasound-assisted hydrothermal synthesis of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zr-SBA-15}$ catalysts for production of ultralow sulfur fuel // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 4. ID408. <https://doi.org/10.3390/catal11040408>
94. *Rivoira L., Martínez M.L., Anunziata O., Beltramone A.* Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 modified with Al and Ga as a highly active catalyst in the ODS of DBT // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 254. P. 96–113. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.019>
95. *Zhang X., Zhu Y., Huang P., Zhu M.* Phosphotungstic acid on zirconia-modified silica as catalyst for oxidative desulfurization // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 73. P. 69357–69364. <https://doi.org/10.1039/C6RA16622A>
96. *Yuzbashi S., Mousazadeh M.H., Ramezani N., Sid Kalal H., Sabour B.* Mesoporous zirconium–silica nanocomposite modified with heteropolytungstophosphoric acid catalyst for ultra-deep oxidative desulfurization // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. № 2. ID e5326. <https://doi.org/10.1002/aoc.5326>
97. *Naseri H., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F.* Investigation of Ni, Co, and Zn promoters on Mo/HY modified zeolite for developing an efficient bimetallic catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 325. ID111341. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111341>
98. *Гуль О.О., Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В.* Биметаллические гетерогенные катализаторы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 5. С. 609–617. <https://doi.org/10.31857/S0453881123050039> [Gul O.O., Polikarpova P.D., Akopyan A.V., Anisimov A.V. Bimetallic heterogeneous catalysts for the oxidation of sulfur-containing compounds with hydrogen peroxide // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 5. P. 627–634. <https://doi.org/10.1134/S0023158423050038>]
99. *Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акопян А.В., Сенявин В.М., Анисимов А.В.* Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al–SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения // *Нефтехимия*. 2024. Т. 64. № 2. С. 163–174. <https://doi.org/10.31857/S0028242124020055>
100. *Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E.* Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 11. P. 14611–14619. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02008>
101. *Lima T.M., de Macedo V., Silva D.S.A., Castelblanco W.N., Pereira C.A., Roncolatto R.E., Gawande M.B., Zboril R., Varma R.S., Urquieta-González E.A., Urquieta-González E.A.* Molybdenum-promoted cobalt supported on SBA-15: Steam and sulfur dioxide stable catalyst for CO oxidation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 277. ID119248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119248>
102. *Todorova S., Kolev H., Karakirova Y., Filkova D., Grahovski B., Aleksieva K., Holgado J.P., Kadinov G., Caballero A.* Preferential CO oxidation in hydrogen-rich gases over Ag catalysts supported on different supports // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. № 3. P. 1405–1422. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02158-1>
103. *Okutan C., Arbag H., Yasyerli N., Yasyerli S.* Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH_4 dry reforming: effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15 // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. V. 45. № 27. P. 13911–13928. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.052>
104. *Wan Z., Xu X., Li C., Zhang J., Wang Q., Fang L., Zhang L., Guo Q., Sun D.* Simultaneous oxidation and absorption of nitric oxide and sulfur dioxide by peroxomonosulfate activated by bimetallic metal-organic frameworks // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. № 2. ID109417. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109417>
105. *Алимарданов Х.М., Мусаева Э.С., Гарипов Н.И., Дадашова Н.Р.* Окисление пироконденсата и некоторых его непредельных компонентов пероксидом водорода в присутствии полиоксовольфрамата, модифицированного катионами церия // *Нефтехимия*. 2024. Т. 64. № 1. С. 55–63. <https://doi.org/10.31857/S0028242124010042>

106. *Khalaf Y.H., Sherhan B.Y., Shakor Z.M., Al-Sheikh F.* Биметаллические катализаторы изомеризации алканов (обзор) // Современные молекулярные сита. 2023. Т. 5. № 2. С. 134–149.
https://doi.org/10.53392/27130304_2023_5_2_134
[*Khalaf Y.H., Sherhan B.Y., Shakor Z.M., Al-Sheikh F.* Bimetallic catalysts for isomerization of alkanes (A Review) // *Petrol. Chem.* 2023. V. 63. № 7. P. 829–843.
[https://doi.org/10.1134/S0965544123050079\]](https://doi.org/10.1134/S0965544123050079)
107. *Zhou J., Zhao J., Zhang J., Zhang T., Ye M., Liu Z.* Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review // *Chin. J. Catal.* 2020. V. 41. № 7. P. 1048–1061.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63552-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63552-5)
108. *Zhao J., Huffman G.P., Davis B.H.* XAFS study of the state of platinum in a sulfated zirconia catalyst // *Catal. Lett.* 1994. V. 24. P. 385–389.
109. *Blomsma, E., Martens, I., Jacobs, P.A.* Isomerization and hydrocracking of heptane over bimetallic bifunctional PtPd/H-beta and PtPd/USY zeolite catalysts // *J. Catal.* 1997. V. 165, № 2. P. 241–248.
<https://doi.org/10.1016/jcat.1997.1473>
110. *Corma A., Navas J., Sabater M.J.* Advances in one-pot synthesis through borrowing hydrogen catalysis // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 4. P. 1410–1459.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00340>
111. *Tomer A., Yan Z., Ponchel A., Pera-Titus M.* Mixed oxides supported low-nickel formulations for the direct amination of aliphatic alcohols with ammonia // *J. Catal.* 2017. V. 356. P. 133–146.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.015>
112. *Ruiz D., Aho A., Mäki-Arvela P., Kumar N., Oliva H., Murzin D.Y.* Direct amination of dodecanol over noble and transition metal supported silica catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 45. P. 12878–12887.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03580>
113. *Tomer A., Kusema B.T., Paul J.F., Przybylski C., Monflier E., Pera-Titus M., Ponchel A.* Cyclodextrin-assisted low-metal Ni-Pd/Al₂O₃ bimetallic catalysts for the direct amination of aliphatic alcohols // *J. Catal.* 2018. V. 368. P. 172–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.002>
114. *Liu L., Corma A.* Bimetallic sites for catalysis: from bi-nuclear metal sites to bimetallic nanoclusters and nanoparticles // *Chem. Rev.* 2023. V. 123. № 8. P. 4855–4933.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00733>
115. *Ball M.R., Rivera-Dones K.R., Gilcher E.B., Ausman S.F., Hullfish C.W., Lebron E.A., Dumesic J.A.* AgPd and CuPd catalysts for selective hydrogenation of acetylene // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 15. P. 8567–8581.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01536>
116. *Sanchis I., Diaz E., Pizarro A.H., Rodriguez J.J., Mohedano A.F.* Nitrate reduction with bimetallic catalysts. A stability-addressed overview // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 290. ID120750.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120750>
117. *Akti F., Balcı S., Dogu T.* Role of synthesis media on properties of tin and copper incorporated SBA-15 catalysts and their activity in selective oxidation of ethanol // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 223. P. 249–259.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.068>
118. *Lee J.S., Han G.B., Kang M.* Low-temperature steam reforming of ethanol for carbon monoxide-free hydrogen production over mesoporous Sn-incorporated SBA-15 catalysts // *Energy*. 2012. V. 44. № 1. P. 248–256.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.032>
119. *Яшиник С.А., Суровцева Т.А., Ищенко А.В., Каичев В.В., Исмагилов З.Р.* Структура и свойства модифицированных платиной Pd–Mn-гексаалюминатных катализаторов высокотемпературного окисления метана // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 4. С. 535–547.
<https://doi.org/10.7868/S0453881116040171>