

УДК 542.943

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ ДЛЯ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ (ОБЗОР)

© 2023 г. С. Ш. Латыпова*, Е. А. Есева, Н. А. Синикова, А. В. Акопян

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия
* E-mail: c113518@gmail.com

Поступила в редакцию 18.12.2023 г.

После доработки 18.01.2024 г.

Принята к публикации 19.02.2024

Настоящий обзор отражает научные исследования, посвященные процессам окисления органических соединений кислородом в присутствии молибдатов переходных металлов. Представлены механизмы реакции окисления различных классов соединений, способы синтеза и модификации молибдатов, а также перспективы их применения в качестве катализаторов промышленных процессов.

Ключевые слова: кислород; молибдаты; формальдегид; акролеин; метакролеин; ароматические соединения; окислительное обессеривание

DOI: 10.56304/S2414215823020028; EDN: XHLLQM

Окислительные процессы занимают важное место в крупнотоннажной химической промышленности и в тонком органическом синтезе. Реакции окисления имеют фундаментальное значение в природе и носят ключевой характер в различных превращениях нефтяного сырья в ценные продукты органического синтеза. К крупнотоннажным окислительным процессам в нефтехимии относят: получение оксида этилена газофазным окислением этилена в присутствии серебросодержащих катализаторов [1]; производство ацетальдегида из этилена посредством Вакер-процесса на палладиевых катализаторах [2]; производство моно- и дикарбоновых кислот (например, получение адипиновой кислоты из циклогексана) [3, 4]; окисление пропилена до акролеина и акриловой кислоты [5] и т. д.

Среди окислителей могут использоваться неорганические окислители (в тонком органическом синтезе) [6], гидропероксиды (при эпоксировании) [7], перкислоты [8], пероксид водорода [9], озон [10], кислород в чистом виде или кислород воздуха [11]. Рост потребности в использовании кислорода в качестве окислителя в промышленности обусловлен его доступностью, отсутствием отходов, низкой стоимостью.

Однако прямое окисление органических субстратов кислородом встречается крайне редко. Энергия активации реакций с участием кислорода оказывается слишком большой вследствие высокой проч-

ности связи атомов в двухатомной молекуле O–O ($E_{\text{связи}} = 498$ кДж/моль). В большинстве случаев для реализации окислительной реакции требуется процедура активации окислителя для снижения высокого энергетического барьера переноса электронов от органического субстрата к кислороду. Кроме того, существует кинетический запрет для реакций парамагнитного кислорода и диамагнитных органических соединений, так называемый запрет по спину [12]. Вследствие этого прямая реакция возможна либо при жестких условиях процесса (температура, давление, большой избыток кислорода), либо при использовании катализаторов [13].

Тенденция к разработке устойчивых и экологически чистых процессов обуславливает необходимость улучшения технологий для промышленного окисления углеводородного сырья с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Для реализации этого применяют высокоэффективные и селективные катализаторы на основе соединений металлов переменной валентности [14]: нанесенные металлы и их оксиды, полиоксометаллаты, комплексные соединения металлов, молибдаты металлов.

Из представленного спектра следует обратить внимание на молибдаты металлов, широко используемых в важнейших нефтехимических окислительных процессах с получением ценных нефтепродуктов: метанола [15], формальдегида [16], акролеина [17], уксусной кислоты [18, 19]. Катализаторы на

основе соединений переходного металла Mo, в частности молибдаты, могут выступать альтернативой катализаторам на основе благородных металлов в процессах окисления. К недостаткам последних можно отнести высокую стоимость, склонность к спеканию, образование побочных продуктов.

Особенность каталитических систем на основе молибдатов в реакциях газовой фазы окисления органических соединений — высокая подвижность кислорода в кристаллической решетке, что позволяет обеспечить быстрое восстановление кислорода на поверхности катализатора в ходе реакции, поддерживая таким образом его активность. Основное преимущество использования катализаторов на основе молибдатов — высокая селективность. В последнее время эти катализаторы активно внедряют в новые процессы окисления органических соединений с целью получения ценных промежуточных продуктов химической промышленности.

В данном обзоре представлены научные исследования в области аэробного окисления органических субстратов в присутствии катализаторов на основе различных молибдатов, а также ряд работ за последние пять лет, посвященные аэробному окислительному обессериванию с использованием данных каталитических систем. Особое внимание уделено условиям процессов, а также получению катализаторов и способам улучшения их каталитических характеристик.

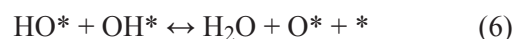
ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА

Получение формальдегида из метанола — крупнотоннажный промышленный процесс. Формальдегид представляет собой важный промежуточный продукт в промышленном органическом синтезе; он и его полимеры используются в производстве синтетических смол и клеев, текстиля, удобрений и других различных соединений.

В настоящее время в промышленности существуют два крупных процесса получения формальдегида из метанола: окислительное дегидрирование метанола в присутствии серебросодержащих катализаторов (процесс BASF); окисление метанола в присутствии катализатора на основе молибдата железа (процесс Formox) [16]. Последний характеризуется сравнительно большими значениями конверсии метанола и выхода формальдегида. Окислительный процесс Formox проводят в трубчатых реакторах с неподвижным или псевдооживленным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 250–400°C в избытке воздуха. Следует отметить, что процесс BASF проводят при температуре 600–700°C с обогащенной метанолом воздушной смесью.

Промышленный катализатор процесса Formox состоит из молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$ с избытком оксида молибдена MoO_3 . Считается, что избыток молибдена в фазе оксида в первую очередь компенсирует молибден, теряющийся в результате сублимации при высоких температурах процесса (250–400°C), тем самым предотвращая образование неселективной фазы оксида железа Fe_2O_3 , которая катализирует реакцию окисления метанола до CO_2 . В работе [20] предложили, что важной особенностью молибдатных катализаторов является наличие групп $-O-Mo-O-Fe-O-Mo-O-$ в структуре катализатора. В случае более высоких концентраций Fe(III) было обнаружено, что участки оксида железа приводят к потере селективности вследствие ускорения реакции полного сгорания метанола до CO_2 . Учитывая этот фактор, избыток молибдена важен для обеспечения наличия аморфного верхнего слоя MoO_x на поверхности катализатора, который обеспечивает, во-первых, отсутствие на поверхности ансамблей железа, образующих CO_2 , и, во-вторых, покрытие поверхности участками $Mo-Mo$, селективными к окислению до целевого продукта — формальдегида.

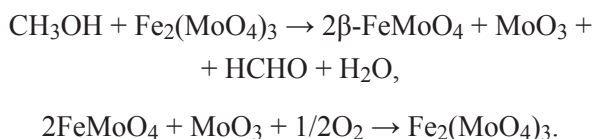
Механизм реакции окисления метанола до формальдегида на железомолибденовом катализаторе, изученный и предложенный в литературе [21], описывают системой следующих уравнений (* поверхность катализатора):



Реакции (3) и (4) являются лимитирующими стадиями. Образование незначительного количества CH_3OH обусловлено как результатом десорбции адсорбированного на поверхности катализатора CH_3OH , так результатом гидрирования поверхностного CH_3O^* водородом [22]. Образование оксидов углерода связано с основными участками поверхности и повторной адсорбции $HCHO$, что приводит к формированию поверхностных формиатов ($HCOO^*$).

Механизм адсорбции и реакции окисления метанола до формальдегида на поверхности же-

лезомолибденового катализатора был тщательно исследован и описан во многих научных работах, большинство из которых отдают предпочтение описанию реакции по окислительно-восстановительному механизму Марса–ван Кревелена. Согласно данному механизму в окислении метанола участвует поверхностный кислород кристаллической решетки, обеспечивающий впоследствии частичное восстановление поверхности до Mo(IV). Сообщается, что механизм восстановления протекает через образование смешанной фазы молибдата Fe(II) и молибденового ангидрида с последующей быстрой регенерацией под действием кислорода до Fe(III):



При изучении роли молибдена в реакции селективного окисления метанола авторы работы [23] предположили, что концевой участок Mo=O выступает в качестве начального центра адсорбции субстрата (рис. 1).

В работе [22] авторы заключили, что энергия образования кислородных вакансий является основным фактором, определяющим активность и селективность катализатора. Они предположили, что частицы железа участвуют как доноры электронов, облегчая образование вакансий в решетке катализатора.

Катализатор на основе молибдата железа зарекомендовал себя в качестве ведущего коммерческого катализатора для производства формальдегида путем каталитического окисления метанола, что связано с его способностью окислять метанол в

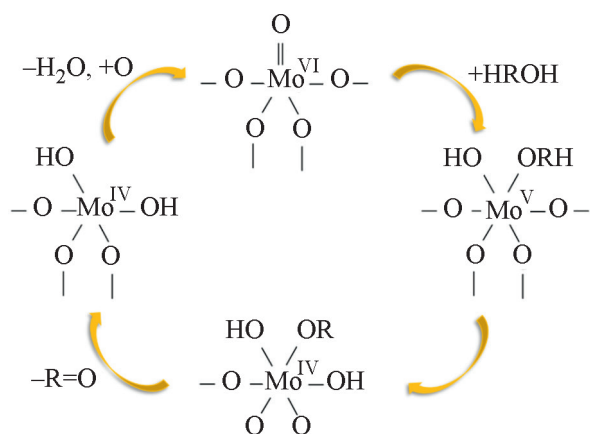


Рис. 1. Каталитический цикл окисления метанола на молибденовом катализаторе, предложенный в работе [23].

условиях достаточно низких температур и при этом сохранять каталитическую активность при многократном использовании. Однако, несмотря на высокую эффективность молибдата железа, главный его недостаток связан с быстрой дезактивацией, при которой происходит сублимация Mo на стенках реактора, что приводит к перепадам давления и, как следствие, к постепенному снижению эксплуатационных характеристик оборудования и катализатора.

Существуют различные пути решения данной проблемы, среди которых отдают предпочтение промотированию молибдата железа различными металлами, использованию в качестве катализатора молибдатов других металлов, а также применению альтернативных методов синтеза для повышения стабильности, улучшению физико-химических характеристик катализатора.

Добавление промоторов (хрома, алюминия, кобальта, вольфрама, никеля и теллура) может значительно повлиять на активность и селективность железомолибденового катализатора [24]. Например, авторы работы [25] синтезировали молибдат железа с добавками хрома и показали сохранение стабильности его работы до 100 ч, в сравнении с молибдатом железа, активность которого падает на 20% в идентичных условиях процесса.

В другой работе [26] было показано, что добавление хрома снижает атомное соотношение Mo/Fe, увеличивает площадь поверхности и выход целевого продукта по сравнению с нелегированным молибдатом железа в аналогичных условиях. Биметаллические добавки хрома и алюминия в железомолибденовый катализатор также способствовали увеличению стабильности полученных катализаторов в следующем ряду: MoFeO < MoFeCrO < MoFeCrAlO [26]. Предложено использование вольфрама в качестве промотора железомолибденового катализатора с варьированием его загрузки от 0 до 15.9 мас. % [27]. Обнаружено, что катализаторы с содержанием вольфрама 4.9 мас. % показали увеличение выхода формальдегида до 93.4% (в случае чистого молибдата железа выход продукта не превышает 90%).

Молибдат железа модифицированный солями различных металлов Fe–Mo–M, где M = Bi, Co, Ni, Al, представлен в работе [28]. Выявлен ряд уменьшения активности в реакции окисления метанола полученных катализаторов в следующем порядке: Fe–Mo–Co (выход по продукту 95.14%) > Fe–Mo–Al (92.71%) > FeMo (89.85%) > Fe–Mo–Bi (85.51%) > Fe–Mo–Ni (83.29%). Наибольший выход целевого продукта продемонстрировал катализатор, промотированный кобальтом. Авторами было показано, что с увеличением мольного отношения Co/Mo от 0.01 до 0.07 селективность по формальдегиду посте-

пенно увеличилась с постепенным снижением при повышении мольного отношения Co/Mo до 0.11. На основании результатов элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, авторы предположили, что наличие фазы оксида кобальта CoO в катализаторе может привести к повышению селективности по целевому продукту. Кроме того, было выявлено, что добавки оксида кобальта способствуют предотвращению потери молибдена в процессе сублимации.

В литературе также описано множество примеров использования молибдатов различных металлов в реакции окисления метанола до формальдегида [16, 29, 30]. Так, сообщается об исследовании молибдата алюминия, хрома, индия и лантана, смешанных с избытком оксида молибдена [16]. Авторами проведена сравнительная оценка эффективности полученных молибдатов с традиционным катализатором на основе молибдата железа. Был установлен ряд активности полученных катализаторов в следующем порядке: $\text{MoO}_3 < \text{MoO}_3\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3 < \text{MoO}_3\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3 < \text{MoO}_3\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3 < \text{MoO}_3\text{-Cr}_2(\text{MoO}_4)_3 < \text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, согласно которому наиболее эффективным оказался молибдат железа.

В другой работе [29] описано применение молибдата кальция, полученного реакцией осаждения. Конверсия метанола и выход целевого формальдегида в присутствии молибдата кальция составили 100 и 98% соответственно. Была продемонстрирована высокая стабильность катализатора до 120 ч работы без потери активности и селективности. В ходе работы было показано, что умеренная прочность кислотных центров Бренстеда, образующихся на поверхности катализатора, играет основную роль в образовании формальдегида.

Авторы работы [30] синтезировали и исследовали молибдаты щелочноземельных металлов (MMoO_4 , $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba) в реакции окисления метанола, среди которых особенно высокую стабильность продемонстрировали катализаторы на основе молибдатов кальция и магния. Однако их применение ограничено вследствие дезактивации катализаторов из-за высокой скорости потери молибдена в процессе сублимации. В продолжение поиска более стабильных и селективных катализаторов окисления метанола в работе [31] были предложены катализаторы на основе гидроксиапатита кальция или стронция с добавками оксида молибдена(VI). В работе сообщается, что на поверхности катализатора был обнаружен поверхностный слой MoO_x , состоящий из искаженных $[\text{MoO}_6]$ -октаэдров. Авторами было установлено, что этот слой является активной фазой в реакции окисления метанола, при этом образующиеся фазы молибдатов кальция

или стронция действуют как прочно связывающий молибденовый запас, компенсирующий поверхностный молибдат, испаряющийся под действием паров метанола. На основании полученных данных было предположено, что фосфат в структуре гидроксиапатита может способствовать увеличению селективности по формальдегиду. Катализаторы на основе гидроксиапатитов продемонстрировали высокую стабильность в течение длительного времени эксплуатации в жестких условиях реакции (350°C и 5 об. % метанола в сырье). Также стоит отметить, что количество испаряющегося молибдена в результате сублимации было намного меньше в случае катализатора на основе гидроксиапатита, чем в присутствии железомолибденового катализатора, что потенциально может позволить уменьшить необходимость в повышении давления в промышленных реакторах вследствие миграции частиц молибдена.

На сегодняшний день имеются исследования по улучшению каталитических свойств железомолибденового катализатора окисления метанола до формальдегида с применением различных методик синтеза. Традиционно катализаторы на основе молибдата железа синтезируют реакцией соосаждения из водных растворов солей с последующим прокаливанием и образованием оксидных фаз с низкой площадью поверхности (менее $10 \text{ м}^2/\text{г}$). Много работ посвящено изучению влияния условий синтеза на каталитическую активность (рН среды, температуры, времени и т. д.) [32]. Процедура синтеза молибдатов методом соосаждения требует строгого контроля условий (постоянное значение рН, температура, концентрация исходных растворов) на каждом этапе процесса (осаждение, промывание, прокаливание). Недостатком такого метода является неравномерное распределение образующихся фаз, что может сильно влиять на химический состав получаемого катализатора. Помимо классического метода осаждения в литературе представлено широкое разнообразие методик: механохимический синтез [28], гидротермальный синтез [33], золь-гель метод [34]. Так, например, в работе [34] синтезировали молибдат железа золь-гель методом, используя хелатирующие агенты с различной длиной углеводородной цепи. Авторы обнаружили, что полученные катализаторы обладают повышенной активностью по сравнению с соосажденными катализаторами. Наиболее высокие выходы формальдегида наблюдались для катализаторов, синтезированных с использованием малоновой кислоты в качестве хелатирующего агента. Данный метод синтеза позволяет получать образец с более равномерным распределением фазы молибдата с минимальным образованием участков,

обогащенных железом, которые приводят к потере селективности.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что в настоящее время не сообщалось о разработке катализатора, который потенциально мог бы полностью заменить катализатор на основе молибдата железа в промышленном процессе получения формальдегида из метанола. Однако по сей день исследователями предлагаются подходы к улучшению стабильности уже существующего традиционного катализатора или использовании каталитических систем на основе молибдатов других металлов.

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА ДО АКРОЛЕИНА

Другой важный нефтехимический окислительный процесс относится к производству акролеина; основан на селективном окислении пропилена до акролеина на оксидных многокомпонентных катализаторах на основе молибдата висмута. Промышленное производство акролеина из пропилена осуществляется в трубчатых реакторах с неподвижным слоем катализатора при температурах 300–400°C и входном давлении 150–200 кПа.

Катализаторы на основе молибдата висмута. В зависимости от соотношения в катализаторе оксидов Bi_2O_3 и MoO_3 могут быть получены три основные фазы молибдата висмута: $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. Различие элементного состава, кристаллической структуры данных фаз, а также их соотношение приводят к различию каталитических свойств в реакции окисления пропилена до акролеина.

Следует отметить, что определяющую роль в активности и селективности молибдата висмута играет высокая скорость подвижности кислорода в кристаллической решетке [35].

Селективное окисление пропилена протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса–ван Кревелена с использованием нуклеофильного кислорода кристаллической решетки. Появление вакансии в решетке приводит к диффузии молекулярного кислорода к узлам решетки, его внедрению и окислению металла. Предполагаемый механизм [17] реакции окисления пропилена в присутствии молибдата висмута включает следующие стадии: образование промежуточного π -аллильного интермедиата; его координация с ионом молибдена, соединенного с висмутом через мостиковые связи (Bi-O-Mo); присоединение решеточного кислорода, связанного с Mo (Mo=O), который вводит связь C-O с формированием аллил алкоксида; последующее отщепление водорода и образование целевого продукта — акролеина (рис. 2).

Восстановление металлического центра катализатора происходит за счет окисления объемным кислородом кристаллической решетки. В этой четырехэлектронной реакции центры Bi^{3+} и Mo^{6+} восстанавливаются до Bi^{2+} и $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ соответственно. Поскольку механизм требует частично восстановленных центров, их окислительно-восстановительное поведение является важным параметром каталитической активности.

Традиционно современные промышленные катализаторы окисления пропилена до акролеина состоят из нескольких компонентов оксидов металлов, образующих композиты из разно функционирующих фаз [36]. Согласно литературным данным [37] молибдаты висмута более активны в окислении пропилена в совокупности с другими химическими элементами и фазами, особенно на основе двух- и трехвалентных ионов переходных металлов с малыми ионными радиусами. Общий состав многокомпонентных систем можно описать как $\text{Bi-Mo-M}_I^{2+}\text{-M}_{II}^{3+}\text{-(M}_{III}^+\text{-X-Y-O)}$ (где $\text{M}_I^{2+} = \text{Co, Ni, Fe, Mg}$; $\text{M}_{II}^{3+} = \text{Fe, Cr}$; $\text{M}_{III}^+ = \text{Na, K, Cs}$; $\text{X} = \text{Sb, Te, W, Nb}$ и $\text{Y} = \text{P, B}$) [17].

Примером такой многокомпонентной системы является катализатор на основе оксидов Bi-Mo-Co-Fe [38]. Такие полифазные и полифункциональные катализаторы обычно проявляют более высокую каталитическую активность и предпочтительно применяются в промышленности. Например, окислительно-восстановительная пара $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, присутствующая в виде $\text{FeMoO}_4/\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, обеспечивает адсорбцию молекулярного кислорода, его восстановление до нуклеофильного поверхностного кислорода, встраивание в решетку и перенос в селективные фазы молибдата висмута за счет миграции кислорода посредством объемной диффузии. В многокомпонентной системе фаза $\beta\text{-CoMoO}_4$ стабилизирует окислительно-восстановительную пару $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, поскольку она изоструктурна образующемуся $\beta\text{-FeMoO}_4$. В литературе предложены различные методы анализа и интерпретации результатов в исследовании роли присутствующих фаз в такой сложной многокомпонентной системе [38].

Ключевыми параметрами, определяющими активность, таких многокомпонентных каталитических систем на основе молибдатов висмута являются высокая степень кристалличности, а также образование определенных фаз, что достигается подбором специальных методик синтеза. Классический синтез осуществляют методами соосаждения, распылительной сушки, использованием золь-гель технологии и твердофазного синтеза. К современным подходам приготовления сложноконпонентных систем можно относиться: спрей-пиролиз [38], тем-

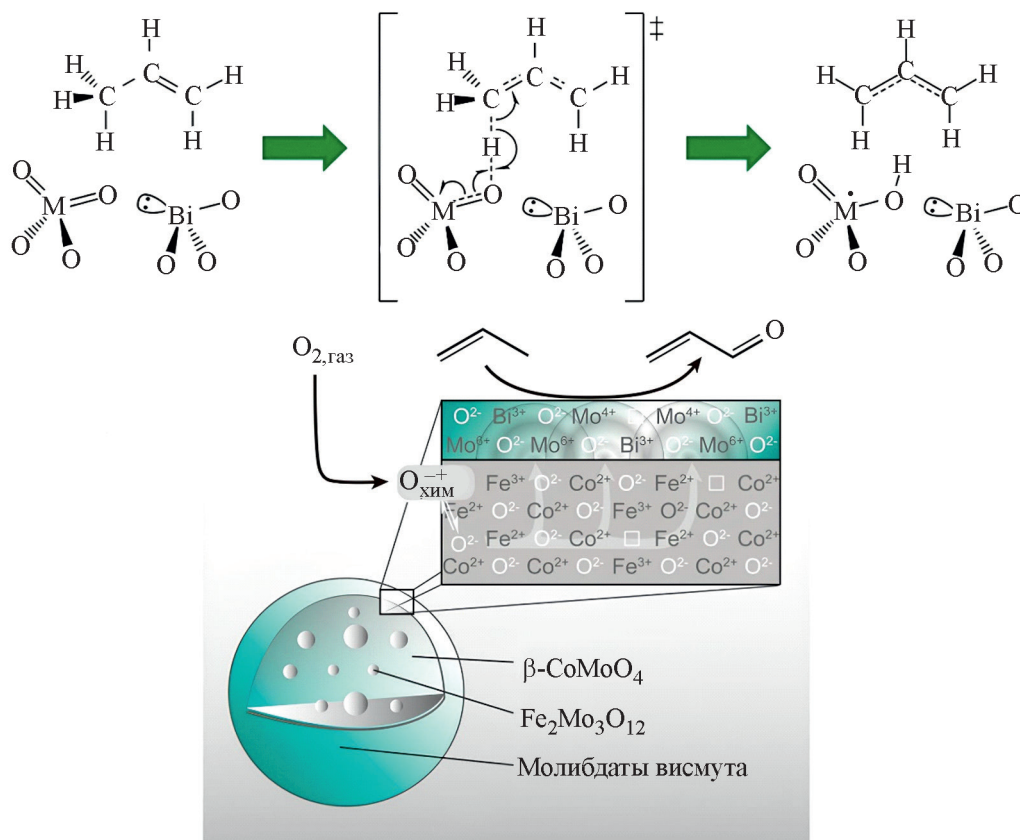


Рис. 2. Предполагаемый механизм реакции окисления пропилена до акролеина в присутствии молибдата висмута [17].

платный синтез [39], гидротермальный синтез [40] и т. д. Выбор альтернативного метода синтеза обусловлен, прежде всего, получением катализатора с высокой концентрацией активных центров, большой удельной площадью поверхности, а также контролем структуры образующихся фаз [17]. Так, технология спрей-пиролиза основана на распылении раствора солей в виде аэрозоля через метан-кислородное пламя с получением тонкодисперсного порошка в одну стадию за короткое время выдерживания. Данная технология позволяет получать образцы с равномерным распределением металлов в многокомпонентных системах со строго заданной стехиометрией [38]. Для повышения удельной площади поверхности многокомпонентных образцов авторы работы [39] предложили темплатный метод синтеза молибдата висмута с использованием мезопористого углеродного материала. Полученные таким методом образцы продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакции окисления пропилена за счет высокоразвитой поверхности. Гидротермальный метод синтеза заключается в образовании кристаллических соединений в условиях

высоких температур и давлений и используется с целью получения наноструктурированных систем, что обеспечивает улучшение диффузии взаимодействующих молекул субстрата с поверхностью катализатора за счет наноразмеров получаемых частиц [40].

Катализаторы на основе молибдата железа. Процесс окисления пропилена до акролеина был также исследован в присутствии катализаторов на основе смешанных оксидов FeMoTeO [41]. Авторы показали, что активная фаза этого катализатора соответствует аморфному слою оксида молибдена, который содержит теллур и железо и нанесен на фазу $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. В данной работе установлено, что добавление теллура значительно изменяет окислительно-восстановительные свойства каталитической поверхности, поскольку обеспечивает быстрый путь повторного окисления молибдена. Добавка частиц железа также играет немаловажную роль в цикле восстановления–окисления молибдена. Кроме того, железо предотвращает образование металлического теллура, который легко испаряется с поверхности в результате высоких температур проведения процесса.

Влияние морфологии частиц молибдата железа в реакции окисления пропилена до акролеина продемонстрировали в работе [42], используя микроволновый метод синтеза. Данный метод, основанный на микроволновом излучении, позволяет получить катализатор с определенной морфологией частиц за достаточно короткое время обработки (до 30 мин). Авторы отметили, что из линейки образцов молибдатов железа, полученных микроволновым методом при варьировании условий (температура, время, pH, прекурсоры и т. д.), образец с морфологией частиц в виде крупных и четких пластин оказался наиболее каталитически активным в реакции окисления за счет большей скорости реакции перекисления, что объясняется более быстрой диффузией кислорода в каналы объемной структуры.

Катализатор на основе молибдата серебра. В работе [43] сообщили о нанесении наночастиц серебра на наноленты оксида молибдена MoO_3 . Было обнаружено, что образующаяся в ходе синтеза фаза молибдата серебра $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ приводит к увеличению селективности по акролеину от 20 до 75% при температуре процесса 350°C по сравнению с наноксидом молибдена. В сущности, поверхностный слой молибдата серебра усиливает окислительно-восстановительные свойства подложки оксида молибдена, заключающиеся в облегчении переноса решетчатого кислорода к интермедиатам.

Число публикаций по применению сложных многокомпонентных систем на основе молибдатов висмута в реакции окисления пропилена активно растет по сей день. Главная цель таких исследований — получение более глубокого понимания принципа каталитического действия сложных и многокомпонентных каталитических систем. С другой стороны, имеют место и исследования по применению более простых биметаллических систем, однако они носят, в основном, экспериментальный характер без перспективы дальнейшего развития.

ОКИСЛЕНИЕ C_4 -УГЛЕВОДОРОДОВ

Известно, что многокомпонентные металлооксидные катализаторы, применяемые в промышленных процессах окисления пропилена до акролеина, равным образом активны для получения малеинового ангидрида из бутена-1 и метакролеина из изобутилена.

Одним из наиболее значимых промышленных процессов производства метилметакрилата, являющегося важным мономером в производстве пластиков, считается селективное окисление изобутилена до метакролеина. Использование изобутилена в качестве сырья для производства метилметакри-

лата привлекает все большее внимание благодаря простой и экологичной технологии процесса, в которой селективное окисление изобутилена до метакролеина является одним из ключевых этапов синтеза.

В литературе известны примеры применения каталитических систем на основе молибдатов никеля и кобальта в прямом окислении бутена-1 до малеинового ангидрида [44, 45], а также молибдата марганца $\text{MnMoO}_4/\text{MoO}_3$ в окислении ряда углеводородов C_4 [46]. Но доминирующее положение среди этих катализаторов окисления занимают широко исследуемые многокомпонентные катализаторы на основе молибдата висмута.

Катализаторы на основе молибдата висмута. Механизм окисления изобутилена до метакролеина на висмутмолибденовом катализаторе аналогичен механизму окисления пропилена в акролеин [47]. Формирующийся на второй стадии 2-метилаллилный радикал присоединяется к решеточному атому кислорода $\text{Mo}=\text{O}$, что в свою очередь, приводит к образованию целевого продукта — метакролеина. Более подробный цикл представлен на рис. 3.

Подвижность кислорода кристаллической решетки является одним из важных факторов, определяющих активность катализатора в окислительных реакциях, которые описываются согласно механизму Марса–ван Кревелена. Модификация молибдата висмута промоторами может значительно улучшить подвижность кислорода решетки и, как следствие, его каталитические свойства [48].

В литературе приводится большое количество работ по модификации катализаторов с целью улучшения их каталитической активности и стабильности путем введения различных промоторов [49]. Однако из-за трудности понимания сложной структуры многокомпонентных систем в литературе сообщается об относительно небольшом количестве исследований влияния промотирующих добавок. В работе [50] была синтезирована серия висмутмолибденовых катализаторов, промотированных никелем из различных прекурсоров, методом фракционного осаждения. Установлено, что катализаторы, модифицированные нитратом никеля, демонстрируют более высокую конверсию изобутилена. При изменении прекурсора никеля с нитрата на молибдат конверсия изобутилена изменилась незначительно, в то время как селективность по метакролеину заметно увеличилась. Результаты физико-химических методов исследования показывают, что форма добавки никеля сильно влияет на природу кристаллических фаз и физико-химические свойства поверхности, и как следствие на производительность полученного катализатора.

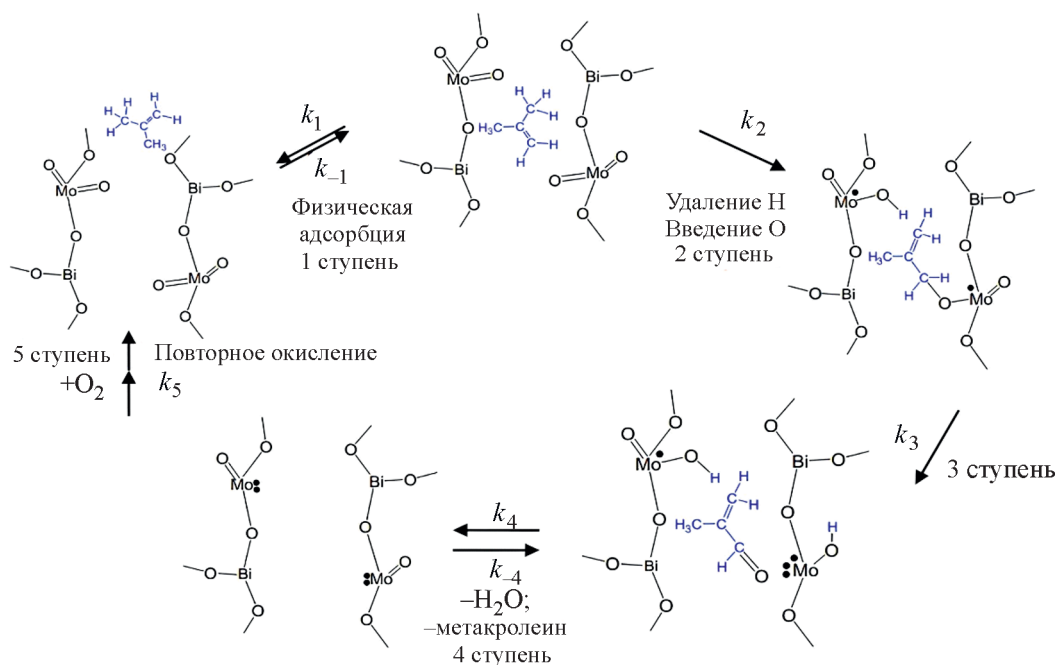


Рис. 3. Механизм реакции окисления изобутилена в метакролеин на $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [47].

В работе [51] исследовано влияние добавки церия в многокомпонентный катализатор Mo-Bi-Fe-Co-K-O для процесса селективного окисления изобутилена до метакролеина. Катализатор, содержащий церий, продемонстрировал конверсию изобутилена 93.5% при селективности по метакролеину — 70.6%, что значительно выше по сравнению с катализатором без церия, селективность которого по продукту не превышает 48%. Авторы предполагают, что увеличение селективности вероятно связано с появлением дефектов при внедрении атомов церия. А взаимодействие между частицами церия и кобальта способствует появлению окислительно-восстановительных пар $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, вызывающих ослабление связи металл–кислород в структуре катализатора. Таким образом, по мнению авторов, происходит регулирование активных дефектных и кристаллических форм кислорода на поверхности катализатора до соответствующего молярного соотношения, которое является ключевым для повышения активности катализатора. В дополнение было обнаружено, что благодаря введению атомов церия повышалась адсорбция и активация исходных молекул, а также десорбция продукта с поверхности катализатора что способствовало повышению активности и селективности катализатора.

В другой работе [52] многокомпонентный катализатор на основе Bi-Mo (MoBiFeCoCeCs) был синтезирован гидротермальным методом с использованием полиэтиленгликоля (ПЭГ). Последний способствует улучшению диспергирования активных

компонентов в структуре катализатора за счет координации атома кислорода в своих молекулярных цепях ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) с ионами различных металлов, а также предотвращению агрегации частиц. Отмечается также, что катализаторы, приготовленные с использованием ПЭГ, обладают высокой удельной поверхностью. Результаты исследования полученных катализаторов показали, что использование ПЭГ в синтезе катализатора приводит к уменьшению потерь кобальта и цезия в ходе реакционного процесса, увеличению содержания фазы CoMoO_4 , и способствует превращению фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в фазу $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. Также добавление ПЭГ позволяет изменить координационное число молибдена, так как на октаэдрических центрах MoO_6 изобутилен превращается в CO_2 , а требуемый продукт преимущественно формируется на тетраэдрических центрах MoO_4 . Таким образом, преобразование шестикординированных ионов молибдена в тетракоординированные позволяет снизить образование CO_2 и повысить селективность по метакролеину. При температуре реакции 380°C в присутствии катализатора MoBiFeCoCeCs селективность и выход целевого продукта составляют 91% и 82% соответственно.

В недавно опубликованной работе детально исследованы механизм работы многокомпонентного катализатора Bi-Mo-Co-Fe-O и функции отдельных его фаз. Было проведено изучение структуры катализатора при варьировании фазового состава. Для этого была применена совокупность методов „operando“ Рамановской спектроскопии, рентге-

нографии с использованием синхротронного излучения и рентгеновской абсорбционной спектроскопии [53]. Предлагаемый подход исследования с применением современных методов анализа помогает установить взаимосвязь структура–активность в многокомпонентных системах со сложным фазовым взаимодействием.

Катализатор на основе молибдата железа. Традиционный катализатор процесса окисления метанола в формальдегид и пропилен в акролеин на основе молибдата железа является низкоселективным в окислении алкенов бутиленового ряда. Для решения этой проблемы авторы работы исследовали эффект добавления оксида сурьмы в железомолибденовый катализатор [54]. В представленном исследовании был обнаружен синергетический эффект от механических добавок α - Sb_2O_4 , способствующий увеличению выхода и селективности метакролеина. Авторы предполагают, что этот эффект заключается в том, что неактивный оксид сурьмы выделяет кислород, который переносится на активные центры $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Положительный эффект переноса кислорода, по-видимому, заключается в его способности удерживать железо в более высокой степени окисления.

Катализатор на основе молибдата теллура. Каталитическое поведение ряда смешанных оксидов Te-Mo-O , синтезированных из $(\text{NH}_4)_4\text{TeMo}_6\text{O}_{22} \times 2\text{H}_2\text{O}$, для селективного окисления изобутана и изобутилена обсуждалось в работе [55]. Согласно представленным результатам, полученные смешанно-оксидные катализаторы проявляют высокую активность и селективность в окислении изобутана и изобутилена до метакролеина, где молибден является активным центром селективного окисления изобутана, а фазы молибдата теллура ($\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ или Te_2MoO_7) инициируют окисление изобутилена. Таким образом, отношение $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (или Te_2MoO_7) к MoO_3 в катализаторах оказывает важное влияние на селективность образования метакролеина в результате синергетического эффекта между молибдатом теллура и оксидом молибдена.

Что касается окисления изобутан-изобутиленового ряда можно отметить применение как однокомпонентных, и так и многокомпонентных катализаторов на основе молибдатов, среди которых наибольшее число исследований уделяется висмутмолибденовым системам. Промотирующие добавки различной природы, включая разнообразные элементы периодической таблицы, способствуют увеличению не только стабильности полученных катализаторов, но и каталитической активности за счет формирования структурных и дефектных форм решеточного кислорода, а также в результате изменения коорди-

национного числа молибдена, способствующего росту селективности по целевому продукту. Поиск и разработка наиболее эффективной каталитической системы на основе молибдата для селективного окисления углеводородов ряда C_4 активно ведется в мировом научном сообществе по настоящее время и имеет большой потенциал для промышленной реализации.

ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Существует ряд работ по применению различных молибдатов в процессе окисления ароматических углеводородов [56–64]. Например, молибдат висмута применяли и исследовали в реакции окисления толуола воздухом [56]. В другой работе [57] получали ультрадисперсные частицы молибдатов Fe, Ce и La и использовали их в газофазном окислении толуола до бензальдегида. При неполном окислении толуола в бензальдегид ультрадисперсные частицы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученные золь-гель методом, демонстрируют более высокую конверсию толуола в сочетании с высокой селективностью по бензальдегиду, чем крупные оксидные частицы, полученные методом соосаждения. Наблюдаемый каталитический эффект авторы работы связывают с более высокой подвижностью кислорода в кристаллической решетке и большей площадью поверхности. Кроме того, авторы выдвинули предположение о том, что концевые связи Mo=O в $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ являются основными реакционноспособными частицами для парциального окисления толуола в бензальдегид. Также выявлено, что селективность по отношению к бензальдегиду уменьшается в следующем порядке: $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3 > \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 > \text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 > \text{MoO}_3$.

В работе [58] показано, что для селективного окисления толуола до бензальдегида ключевым элементом является образование фазы молибдата. Среди полученных смешанно-оксидных катализаторов, включая Fe/Mo, U/Mo, U/W, Fe/U, U/V и U/Sb, в присутствии каталитических систем на основе Fe/Mo и U/Mo наилучшие результаты в газофазной реакции окисления толуола до бензальдегида были получены в случае, где идентифицированы молибдатные фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и UO_2MoO_4 соответственно. Наиболее активный катализатор Fe/Mo обеспечил конверсию 43% и селективность по целевому продукту 86% при температуре 400°C.

Авторами работы [59] было предложено жидкофазное окисление толуола до бензальдегида в присутствии катализатора на основе молибдата марганца. На начальной стадии протекания реакции было обнаружено образование промежуточно-

го бензилацетата, который далее конвертируется в целевой продукт — бензальдегид. Для подавления формирования бензилацетата в реакционную среду добавляли воду, в присутствии которой происходит гидролиз бензилацетата до бензилового спирта, который затем окисляется до бензальдегида. Кроме этого, добавление воды при окислительно-восстановительном механизме может снизить потенциал пары Mn^{2+}/Mn^{3+} , что приводит к росту конверсии толуола.

В работе [60] продемонстрировано использование молибдата бария в качестве катализатора полного окисления толуола в газофазной реакции. В его присутствии окисление толуола начинается уже при температуре $150^{\circ}C$, в то время как без катализатора термическое окисление толуола наступает только при $350^{\circ}C$ и достигает лишь 3% конверсии при $500^{\circ}C$.

Окисление *n*-ксилола и 3-фтортолуола в присутствии катализатора на основе молибдата железа, нанесенного на цеолитный материал, было представлено в работе [61]. Катализатор получали в виде наночастиц методом осаждения из газовой фазы, а окисление ароматических субстратов проводили в кварцевом проточном реакторе при температуре 300 – $500^{\circ}C$. В результате исследования авторы сообщают о формировании в ходе синтеза нового типа железомолибденовых активных центров, отвечающих за образование диальдегида, в частности терефталальдегида напрямую из *n*-ксилола.

Окисление ароматических спиртов на биметаллическом нанокатализаторе $CuMoO_4$ проводили и в работе [62]. Наличие кислородного мостика $[Cu-O-Mo]$ в структуре катализатора способствует окислению разнообразных ароматических и гетероароматических спиртов до соответствующих карбонильных соединений без стадии перекисления. Важная роль мостикового кислорода в структуре катализатора была исследована с помощью метода теории функционала плотности DFT.

В работе [63] авторы сообщили о получении кислородсодержащих ароматических соединений с использованием в качестве субстратов линейных алканов C_7 – C_{12} . Одностадийное окисление проводили в присутствии катализаторов на основе молибдата железа. Показано, что селективность по окисленным ароматическим соединениям максимальна при $350^{\circ}C$; при более высоких температурах преобладает образование деценовых и ароматических углеводородов (рис. 4).

В работе [64] было исследовано жидкофазное окисление стирола до бензальдегида и оксида стирола в присутствии слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных Mg/Al -молибдатом различными окислителями. Было обнаружено, что в одинаковых условиях реакции окисление стирола воздухом протекает более селективно по сравнению с пероксидным окислением. За четыре часа реакции при $90^{\circ}C$ при достижении 15%-ной конверсии общая селективность по целевым продуктам составила 98%. Авторы заключили, что тетраэдрические координированные молибдат-анионы играют важную роль в активации молекул кислорода.

Таким образом, продемонстрировано эффективное применение молибдатов в окислении различных ароматических соединений с получением ряда ценных нефтепродуктов. Наибольшее распространение среди которых имеет бензальдегид, потребляемый в количестве нескольких тыс тонн в год и широко применяемый в тонком органическом синтезе, пищевом и парфюмерно-косметическом производстве. Проблема низкотемпературного окисления ароматических субстратов с достижением высокой конверсии и селективности по альдегиду является одной из важнейших задач современной науки.

ОКИСЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

Сообщено о получении ряда продуктов из возобновляемых ресурсов биомассы — синтез C_6 -фу-

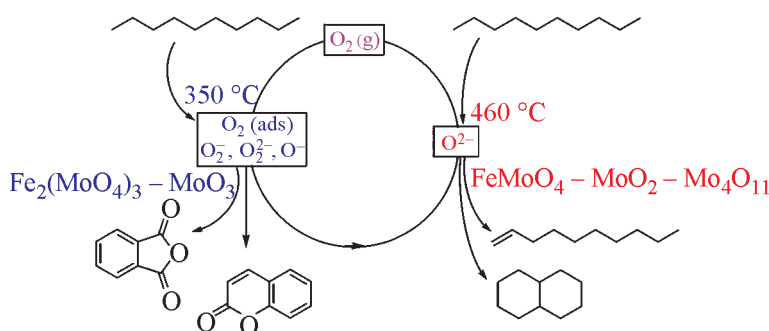


Рис. 4. Продукты окисления линейных алканов ряда C_7 – C_{12} при варьировании температуры реакции и состава катализатора [63].

рановых соединений, являющихся основой для получения важных мономеров и полимеров [65]. Исследовано окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ) на основе биомассы в 2,5-диформилфуран (ДФФ) с помощью многокомпонентного катализатора молибдата висмута [66]. В результате окисления научной группе удалось получить целевое соединение ДФФ с высоким выходом (99%) и высокой селективностью ($> 99\%$) в присутствии катализатора состава $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{BiMo}_{12}\text{O}_{51}$ при температуре 130°C . Основной путь превращения углеводов в 2,5-диформилфуран включает в себя две стадии: дегидратация в присутствии кислоты с получением промежуточного продукта 5-гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ); последующее каталитическое окисление очищенного ГМФ с получением ДФФ. В работе [67] был предложен одностадийный метод синтеза ДФФ из фруктозы без выделения и очистки ГМФ в присутствии серии сложных смешанных оксидов с общей формулой $\text{M}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{Zr}, \text{La}$ или Ce). Среди полученных образцов наибольшую каталитическую активность продемонстрировал $\text{Zr}_1\text{Mo}_2\text{O}_8$, прокаленный при 600°C , с получением выхода по продукту ДФФ порядка 61% в сочетании с полной конверсией фруктозы в оптимальных условиях реакции. Результаты физико-химического исследования катализатора показали сильное взаимодействие между оксидом циркония и частицами оксида молибдена в форме молибдата $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, а также образование многочисленных хемосорбированных форм кислорода. В работе установлена линейная корреляция между выходом ДФФ и содержанием хемосорбированного кислорода на поверхности катализатора.

В работе [68] авторы продемонстрировали применение гетерогенных катализаторов на основе смешанных оксидов Mo-V-O в селективном аэробном окислении фурфуrolа, получаемого из биомассы, в малеиновый ангидрид. Бинарные оксиды металлов Mo-V показали более высокую активность в окислении фурфуrolа, чем индивидуальные оксиды V_2O_5 и MoO_3 . Кроме того, в присутствии катализатора $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ выход целевого продукта был увеличен до 65%.

Об использовании молибдата меди CuMoO_4 в реакции селективного окисления фурфуrolа в 2(5Н)-фуранон и малеиновую кислоту сообщается в работе [69]. Предложенный катализатор характеризуется высокой конверсией фурфуrolа 99%; при этом выход продуктов 2(5Н)-фуранона и малеиновой кислоты составил 66 и 74% соответственно, в идентичных условиях реакции.

Переработка биомассы также играет немаловажную роль в нефтехимической промышленности как

хорошая альтернатива экологически безопасного производства ценных нефтепродуктов, где особое практическое значение имеют производные фурана, в частности фурфуrol. Настоящие примеры применения молибдатов как катализаторов окисления возобновляемого сырья демонстрируют высокие перспективы их использования в данной области.

ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

Применение молибдатов было исследовано и в реакциях окисления различных спиртов. Так, в работе [70] проведены экспериментальные и теоретические исследования каталитических свойств Fe-Mo-O/SiO_2 в реакциях селективного окисления пропиленгликоля, как продукта конверсии биомассы, в метилглиоксаль. Показано, что железосодержащие катализаторы указанного состава обладают высокой селективностью в реакции окисления пропиленгликоля до метилглиоксаля по сравнению с традиционным серебряным катализатором Ag/SiO_2 (53% против 16%) при невысокой конверсии. В соответствии с полученными результатами авторы сделали вывод о том, что нанесенные молибденжелезосодержащие катализаторы могут быть альтернативой традиционным катализаторам окисления на основе благородных металлов.

Благодаря наличию окислительно-восстановительных свойств железомолибденового катализатора возможно получение акролеина из смеси метанола и этанола [71, 72]. В этом случае метанол и этанол частично окисляются до формальдегида и ацетальдегида на катализаторе, которые в результате альдольной конденсации формируют требуемый продукт — акролеин.

В работе [73] проводили аэробное окисление пропанола-2 до ацетона на катализаторах, полученных при прокаливании молибдатов BaMoO_4 и SrMoO_4 в токе водорода. Получение оксидов структурного типа перовскит позволило ускорить реакцию окисления пропанола-2 до ацетона; одновременно с этим дегидратация до пропилена протекала в основном на катализаторах структурного типа шеелит BaMoO_4 и SrMoO_4 . Авторы заключили, что высокая селективность по ацетону связана с постоянно изменяющейся степенью окисления молибдена, что приводит к сосуществованию октаэдров Mo^{6+} и октаэдров Mo^{4+} на оксидах AMoO_3 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$).

Наряду с вышеизложенным необходимо отметить следующее: катализаторы на основе молибдатов широко применяются в процессах аэробного окисления органических соединений, ведутся исследования не только по внедрению катализаторов в новые процессы, но и по улучшению каталитических свойств

уже известных промышленных аналогов, что открывает перспективы дальнейшего развития подобных каталитических систем в новых окислительных процессах. Несомненно, молибденсодержащие катализаторы уже давно являются эффективными каталитическими системами в процессах окисления, однако важно заметить, что при обширности исследований свойства катализаторов и механизмы процессов окисления большого числа органических соединений требуют дополнительного изучения. Тем не менее, как применение молибдатов различных металлов (Fe, Ni, Co, Bi, Mn, Cu, Ca, Ba и т. д.) в процессе аэробного окисления, так и изучение их каталитического действия является высокоперспективным и развивающимся направлением.

ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДАТОВ

Помимо вышеуказанного использования различных молибдатов в литературе показана возможность их применения для получения других ценных органических продуктов. Так, например, смешанные системы Mo–V–O испытывали в качестве катализаторов окисления акролеина до акриловой кислоты [5], этана до уксусной кислоты [18, 19], молибдаты железа и никеля — в окислительной конверсии этанола до ацетальдегида [74–76]. Катализатор на основе молибдата кобальта эффективно применяли в реакции аэробного жидкофазного окисления циклогексана [77, 78]. Кроме того, каталитическую систему на основе смешанных оксидов Co–Mo использовали в реакции аэробного эпоксицирования циклогексена [79]. Большое количество исследований посвящено также селективному окислению метана до метанола [15, 80, 81]. Обнаружено, что применение молибдата железа в процессе частичного окисления метана позволяет достичь селективности по метанолу 43.1% при конверсии метана равной 5.6% (условия окисления: 743 К и 3.4 МПа) [15].

Исследовано использование нанесенного на силикагель оксида молибдена MoO₃/SiO₂ в реакции окисления метана, однако выход целевого продукта не превышал следовых количеств [80]. В работе [81] сообщалось об окислении метана до метанола в газовой фазе в присутствии катализатора Cu/MoO₃, синтезированного методом пропитки; было показано, что частицы меди равномерно диспергируются на поверхности оксида молибдена, а также обнаружено образование фазы CuMoO₄ в структуре катализатора. С помощью комплекса физико-химических методов была проиллюстрирована важная роль молибдата меди в качестве активных центров

в реакции окисления метана, на которых происходит адсорбция метана и расщепление связи C–H.

ОКИСЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

В последнее время использование смешанно-окисидных молибденовых катализаторов успешно реализуют в процессах аэробного окислительного обессеривания модельных и реальных топлив. Метод окислительного обессеривания [82] позволяет с достаточно высокой эффективностью и селективностью снижать содержание серы в различных нефтяных фракциях до сверхнизких значений. Основные продукты окисления серосодержащих соединений в методе окислительного обессеривания — соответствующие сульфоксиды и сульфоны, которые могут быть выделены и использованы в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства [83, 84]. Несмотря на небольшое количество работ в литературе по использованию молибдатов в качестве катализаторов их применение является довольно перспективным благодаря высокой активности. Сведения о каталитических системах для аэробного окислительного обессеривания представлены в табл. 1.

Авторы работы [85] обнаружили, что смешанно-окисидный катализатор Ce–Mo–O, синтезированный золь-гель методом, проявляет высокую активность в реакции окисления дибензотиофена молекулярным кислородом при атмосферном давлении в отсутствие инициатора. При температуре процесса 100°C полного окисления дибензотиофена удалось достигнуть за 6 ч реакции. Активность молибдата церия Ce₂(MoO₄)₃ исследовали также и в работе [86], показав, что при 100°C за 100 мин реакции на этом катализаторе происходит исчерпывающее аэробное окисление дибензотиофена.

В литературе существуют работы по применению катализаторов на основе биметаллических смешанных оксидов Co–Mo–O. В работе [87] катализатор, приготовленный методом соосаждения, применяли в процессе аэробного окислительного обессеривания, где в качестве окислителя использовали кислород воздуха. Катализатор с мольным соотношением Co/Mo = 2:1 показал наилучшие результаты, позволяя достигнуть полной конверсии ДБТ в сульфон при 120°C за 2 ч. Авторами был предложен возможный механизм окисления, основанный на синергическом взаимодействии кобальта и молибдена. На первой стадии металлические центры Co(II) активируют кислород, далее активные кислородсодержащие частицы реагируют с металлическим центром Mo(VI) с образованием активных частиц супероксо- или пероксидного типа.

Таблица 1. Каталитические системы в аэробном окислительном обессеривании на примере окисления дибензотиофена

Катализатор	T , °C	Окислитель	Время, мин	Конверсия, %	Ссылка
Se–Mo–O	100	Кислород	360	97	[85]
Se ₂ (MoO ₄)	100	Кислород	100	99.6	[86]
Co–Mo–O	120	Воздух	120	100	[87]
CoNiMo–HNT	100	Воздух	240	100	[88]
Нанопласти Co–Mo–O	110	Кислород	120	100	[89]
Co–Fe–Mo–O	120	Воздух	90	100	[90]
CoMo–FM	100	Воздух	240	100	[91]
CoMoO ₄ –Co ₃ O ₄	110	Воздух	60	100	[92]
CoMoO ₄ /HMS	120	Воздух	180	100	[93]
Mn–Mo–O	120	Воздух	60	99	[94]
Fe–MoO _x	120	Воздух	90	100	[95]
MoO _x /CuCo ₂ O ₄	120	Воздух	150	100	[96]
MNMO–(NiMnMo)	120	Воздух	180	100	[97]

В продолжение работы по изучению кобальт-молибденовых смешанных катализаторов, научная группа [88] предположила, что для повышения каталитической активности необходимо повысить электронную плотность частиц молибдена и его способность к переносу электронов путем сочетания нескольких металлов с желаемыми электронными эффектами. В работе был применен темплатный метод синтеза иерархических полых нанотрубок Co–Ni–Mo–O (CoNiMo–HNT), построенных из ультратонких пористых нанопласти. Было показано, что высокая каталитическая активность объясняется синергетическим эффектом его иерархической структуры, электронной структуры и высокой концентрацией кислородных вакансий. Отмечено, что полые нанотрубки построены из ультратонких нанопласти CoMoO₄/NiMoO₄ толщиной менее 4 нм.

В разработанной системе Co–Ni–Mo–O как никель, так и кобальт могут играть роль доноров электронов, что может приводить к переходу Mo(VI) в более низко валентное состояние. Частицы Mo с низкой валентностью инициируют процесс активации O₂ за счет переноса одного электрона, образуя активные частицы Mo–O–O–, которые впоследствии обеспечивают окисление соединений тиофенового ряда до сульфонов. При температуре 100°C достигнуто полное окисление дибензотиофена за 4 ч.

Стоит отметить, что ранее в статье [89] были синтезированы смешанно-окисидные катализаторы в виде ультратонких нанопласти α-Co(OH)₂, интеркалированных молибдатом. По данным физико-химических исследований этот катализатор имеет

сверхтонкое строение и высокую концентрацию кислородных вакансий, что способствовало более высокой каталитической активности в реакции окислительного обессеривания, где за 2 ч при 110°C удалось достигнуть полной конверсии ДБТ.

В работе [90] сообщается о получении смешанного катализатора Co–Fe–Mo–O посредством прокаливания молибдата слоистого двойного гидроксида CoFe (CoFe–СДГ). Смешанные оксиды, полученные прокаливанием гидроксида, могут сохранять первоначальную слоистую структуру, но при этом за счет возникновения значительных дефектов создается большое содержание активных центров. Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы в основном состоят из фаз FeMoO₄, CoMoO₄ и кристаллической фазы шпинели, в то время как результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на уменьшение степени окисления молибдена одновременно со снижением его содержания. Это привело к образованию значительного количества кислородных вакансий на поверхности катализатора, что в свою очередь благоприятно сказалось на процессе активации кислорода как окислителя. Было показано, что полная конверсия ДБТ может быть достигнута за 1.5 ч при температуре 120°C.

Кобальтмолибденовый катализатор в виде микросфер иерархической структуры был получен группой ученых [91]. По данным исследования в присутствии микросферического катализатора авторам удалось окислить дибензотиофен при 100°C за 4 ч. Композитные полые наноклетки CoMoO₄–Co₃O₄, синтезированные темплатным методом,

были исследованы в работе [92]. Полученный образец обладает большой удельной поверхностью (221.3 м²/г), высокой дисперсностью активных молибденовых центров, что способствует улучшению контакту между реагентами и активными центрами, и, следовательно, повышению каталитической активности. Полное окисление было достигнуто за 1 ч реакции при 110°C в присутствии катализатора CoMoO₄-Co₃O₄.

В статье [93] исследовали каталитическую активность молибдата кобальта, нанесенного на мезопористый материал типа HMS, в реакции аэробного обессеривания с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя. Нанесение молибдата кобальта на мезопористый материал позволяет повысить стабильность катализатора, а также равномерно распределить каталитические активные компоненты. В результате этого была получена 100% конверсия дибензотиофена в течение 3 ч при 120°C.

В работе [94] в реакции аэробного окисления дибензотиофена и его производных был испытан молибдат марганца. Авторы показали возможность эффективного сочетания молибдена и марганца: было выявлено, что марганец способствует частичному восстановлению соединений Mo путем отдачи электронов, а также образованию поверхностных дефектов (рис. 5). При мольном соотношении Mn/Mo = 4:1 удалось достигнуть 99%-ной конверсии ДБТ при 120°C за 1 ч.

Наноленты MoO_x, интеркаллированные железом, были синтезированы и исследованы в работе [95] в реакции окислительного обессеривания серосодержащего модельного топлива кислородом воздуха. Катализаторы эффективно работали при 120°C с достижением полного окисления субстрата за 1.5 ч. Комбинируя кинетический анализ и расчет теории функционала плотности, авторы показали, что гостевые ионы железа могут преобразовывать электронную структуру узлов молибдена, что приводит к значительному увеличению поверхностной плотности кислородных вакансий. В работе [96] со-

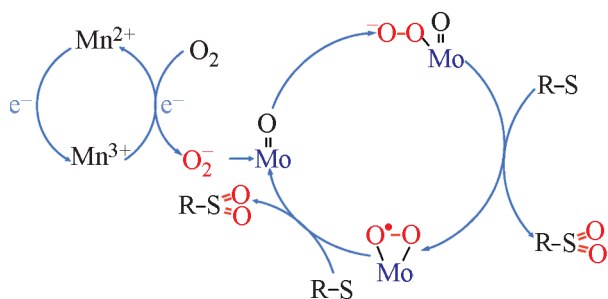


Рис. 5. Предполагаемый механизм реакции окисления дибензотиофена на Mn–Mo–O [94].

общается об использовании катализатора аэробного обессеривания, представляющего собой нанокластеры MoO_x, нанесенные на пористый смешанный оксид CuCo₂O₄. Было показано, что электронное состояние нанокластеров MoO_x может эффективно регулироваться структурой смешанного оксида.

Введение атомов марганца в структуру молибдата никеля позволило оптимизировать каталитические свойства полученного легированного катализатора в реакции аэробного окислительного обессеривания [97]. Авторы заключили, что посредством частичной замены участков Ni на Mn за счет схожего атомного радиуса создается синергетический эффект для усиления активации O₂. Полное окисление модельной смеси дибензотиофена в додекане в присутствии легированного марганцем молибдата никеля обеспечивается за 3 ч при 120°C при атмосферном давлении, в то время как в присутствии чистого молибдата никеля конверсия достигает всего 9.6%.

Таким образом, в последнее время исследования каталитических систем на основе молибдатов успешно реализуют в процессе аэробного окисления серосодержащих субстратов. На сегодняшний день активно ведутся исследования по получению более активных катализаторов за счет различных методов синтеза, варьирования содержания металлов и введением промотирующих добавок. Вышеизложенное подчеркивает перспективность данной группы катализаторов в области каталитического аэробного окислительного обессеривания причем как модельных топлив, так и реальных фракций нефти, однако требует дальнейшего детального исследования, в том числе обессеривания тяжелых дистиллятов нефти с высоким содержанием серы и полиароматических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ научной литературы показал, что катализаторы на основе молибдатов различных металлов достаточно широко применяются в окислении кислородом органических субстратов различной природы. Начиная с представителя — молибдата железа — в крупном промышленном процессе получения формальдегида из метанола, исследование данного класса катализаторов в окислении разнообразных органических соединений с целью получения ценных продуктов развивалось и продолжает развиваться до сих пор. В обзоре описано использование молибдатов как в газофазных, так и в жидкофазных аэробных окислительных процессах, рассмотрены механизмы некоторых реакций, представлены предложения по оптимизации их каталитических свойств. Несмотря на исчерпывающие иссле-

дования подобного типа катализаторов в крупных процессах окисления, применение молибдатных катализаторов для реакций окисления увеличивающегося спектра органических соединений требует частного подхода к разработке и изучению их активности.

Рассмотрение в обзоре работ по аэробному окислительному обессериванию демонстрирует перспективное направление разработки подобных катализаторов. Окисление серосодержащих субстратов кислородом воздуха в присутствии молибдатов переходных металлов позволяет в мягких условиях достичь высоких степеней сероочистки без использования дорогого водорода.

Таким образом, несмотря на большое количество работ, посвященных разработке катализаторов на основе молибдатов переходных металлов для окисления широкого спектра органических субстратов кислородом воздуха, до сих пор сохраняется повышенный интерес исследователей к указанным каталитическим системам. Этот интерес обусловлен как использованием известных катализаторов в новых процессах окисления серосодержащих субстратов, продуктов переработки биомассы, так и широкими возможностями для варьирования и регулирования каталитических свойств молибдатов переходных металлов. Широкие возможности для модификации данных катализаторов в сочетании с новыми областями их применения обуславливают перспективность исследований в данном направлении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Латыпова Софья Шаукатовна

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2164-5225>

Есева Екатерина Андреевна, к.х.н., н.с.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7538-9012>

Синикова Наталья Александровна, к.х.н., н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Акопян Аргам Виликович, д.х.н., доц.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pu T., Tian H., Ford M. E., Rangarajan S., Wachs I. E.* Overview of selective oxidation of ethylene to ethylene oxide by Ag catalysts // *ACS Catal.* 2019. V. 9. N 12. P. 10727–10750. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03443>
2. *Rajeshwaran P., Trouvé J., Youssef K., Gramage-Doria R.* Sustainable Wacker-type oxidations // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2022. V. 61. N 50. P. e202211016. <https://doi.org/10.1002/anie.202211016>
3. *Shaikh T., Sharma A. S., Osman S. M., Luque R., Kaur H.* Selective oxidation of cyclohexene to adipic acid over CuNPs supported on PLA/TiO₂ // *Catal. Commun.* 2022. V. 168. P. 106460. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106460>
4. *Rios J., Lebeau J., Yang T., Lia S., Lynch M. D.* A critical review on the progress and challenges to a more sustainable, cost competitive synthesis of adipic acid // *Green Chem.* 2021. V. 23. N 9. P. 3172–3190. <https://doi.org/10.1039/D1GC00638J>
5. *Ishikawa S., Yamada Y., Kashio N., Noda N., Shimoda K., Hayashi M., Murayama T., Ueda W.* True catalytically active structure in Mo–V-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of acrolein // *ACS Catalysis.* 2021. V. 11. N 16. P. 10294–10307. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01570>
6. *Zhan W., Wang J., He C., Jiang B., Zhu C., Ma Y., Fu T.* Kinetics of glyoxal oxidation by nitric acid in a capillary microreactor // *Chem. Sci.* 2023. V. 276. P. 118813. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118813>
7. *Sharma A. S., Sharma V. S., Kaur H., Varma R. S.* Supported heterogeneous nanocatalysts in sustainable, selective and eco-friendly epoxidation of olefins // *Green Chem.* 2020. V. 22. N 18. P. 5902–5936. <https://doi.org/10.1039/D0GC01927E>
8. *Kiejza D., Kotowska U., Polińska W., Karpińska J.* Peracids — new oxidants in advanced oxidation processes: the use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern — a review // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 790. P. 148195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148195>
9. *Rokhina E. V., Virkutyte J.* Environmental application of catalytic processes: heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 41. N 2. P. 125–167. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380802669018>
10. *Igawa K., Kawasaki Y., Nozaki S., Kokan N., Tomooka K.* Ozone oxidation of silylalkene: mechanistic study and application for the synthesis of silacarboxylic acid derivatives // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. N 6. P. 4165–4171. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b03350>
11. *Gunasekaran N.* Aerobic oxidation catalysis with air or molecular oxygen and ionic liquids // *Adv. Synth. Catal.* 2015. V. 357. N 9. P. 1990–2010. <https://doi.org/10.1002/adsc.201400989>
12. *Arts S. J. H. F., Mombarg E. J. M., Bekkum H. van, Sheldon R. A.* Hydrogen peroxide and oxygen in catalytic

- oxidation of carbohydrates and related compounds // *Synthesis*. 1997. V. 6. P. 597–613.
<https://doi.org/10.1055/s-1997-1406>
13. *Скибида И. П.* Активация молекулярного кислорода комплексами металлов и ее роль в механизме жидкофазного окисления // *Успехи химии*. 1985. Т. 54. № 9. С. 1487–1504 [*Skibida I. P.* Activation of molecular oxygen by metal complexes and its role in the mechanism of liquid phase oxidation // *Russ. Chem. Rev.* V. 54. P. 875–884.
<https://doi.org/10.1070/RC1985v054n09ABEH003118>].
 14. *Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J.* Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. N 6. P. 2329–2363.
<https://doi.org/10.1021/cr050523v>
 15. *Chellappa A. S., Viswanath D. S.* Partial oxidation of methane using ferric molybdate catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1995. V. 34. N 6. P. 1933–1940. <https://doi.org/10.1021/ie00045a002>
 16. *Thrane J., Mentzel U. V., Thorhauge M., Høj M., Jensen A. D.* A review and experimental revisit of alternative catalysts for selective oxidation of methanol to formaldehyde // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 11. P. 1329. <https://doi.org/10.3390/catal11111329>
 17. *Sprenger P., Kleist W., Grunwaldt J. D.* Recent advances in selective propylene oxidation over bismuth molybdate based catalysts: synthetic, spectroscopic, and theoretical approaches // *ACS Catalysis*. 2017. V. 7. N 9. P. 5628–5642. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01149>
 18. *Ueda W., Oshihara K., Vitry D., Hisano T., Kayashima Y.* Hydrothermal synthesis of Mo-based oxide catalysts and selective oxidation of alkanes // *Catalysis Surveys from Asia*. 2002. V. 6. N 1–2. P. 33–44.
<https://doi.org/10.1023/A:1020668816617>
 19. *Bordes-Richard E.* Application of concepts in heterogeneous oxidation of hydrocarbons: Mo, V-based oxide catalysts for oxidation of ethane and of *n*- and *i*-butanes // *Catalysis Today*. 2021. V. 363. P. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.024>
 20. *Hummadi K. K., Hassan K. H., Mitchell P. C. H.* Selectivity and activity of iron molybdate catalysts in oxidation of methanol // *The Journal of Engineering Research [TJER]*. 2009. V. 6. N 1. P. 1–7.
<https://doi.org/10.24200/tjer.vol6iss1pp1-7>
 21. *Routray K., Zhou W., Kiely C. J., Grünert W., Wachs I. E.* Origin of the synergistic interaction between MoO₃ and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde // *J. Catal.* 2010. V. 275. N 1. P. 84–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.023>
 22. *Rellán-Piñeiro M., López N.* The active molybdenum oxide phase in the methanol oxidation to formaldehyde (Formox Process): a DFT study // *ChemSusChem*. 2015. V. 8. N 13. P. 2231–2239.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201500315>
 23. *Bowker M., Holroyd R., House M., Bracey R., Bamroongwongdee C., Shannon M., Carley A.* The selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts // *Top. Catal.* 2008. V. 48. N 1–4. P. 158–165. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9058-3>
 24. *Malik M. I., Abatzoglou N., Achouri I. E.* Methanol to formaldehyde: an overview of surface studies and performance of an iron molybdate catalyst // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 8. P. 893.
<https://doi.org/10.3390/catal11080893>
 25. *Klissurski D., Rives V., Pesheva Y., Mitov I., Abadzhieva N.* Iron–chromium–molybdenum oxide catalysts for methanol oxidation // *Catalysis Letters*. 1993. V. 18. N 3. P. 265–271. <https://doi.org/10.1007/BF00769446>
 26. *Sánchez E. A. M., Tena F. A., Moreno M. M. C.* Oxidation of methanol to formaldehyde on iron–molybdenum oxide catalysts, with and without chromium as a promoter // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1989. V. 38. N 1. P. 193–198. <https://doi.org/10.1007/BF02126274>
 27. *Ivanov K., Mitov I., Krustev S.* Selective oxidation of methanol on Fe–Mo–W catalysts // *J. Alloys and Compounds*. 2000. V. 309. N 1–2. P. 57–60.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00757-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00757-X)
 28. *Liu X., Kong L., Xu S., Liu C., Ma F.* Modified iron-molybdate catalysts with various metal oxides by a mechanochemical method: enhanced formaldehyde yield in methanol partial oxidation // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021. V. 15. N 5. P. 1099–1110.
<https://doi.org/10.1007/s11705-020-2008-8>
 29. *Said A. E. A. A., Goda M. N.* Superior catalytic performance of CaMoO₄ catalyst in direct dehydrogenation of methanol into anhydrous formaldehyde // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 703. P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.05.009>
 30. *Thrane J., Lundegaard L. F., Beato P., Mentzel U. V., Thorhauge M., Jensen A. D., Høj M.* Alkali Earth metal molybdates as catalysts for the selective oxidation of methanol to formaldehyde — selectivity, activity, and stability // *Catalysts*. 2020. V. 10. N 1. P. 82.
<https://doi.org/10.3390/catal10010082>
 31. *Thrane J., Elvebakken C. F., Juelsholt M., Christiansen T. L., Jensen K. M. Ø., Hansen L. P., Lundegaard L. F., Mentzel U. V., Thorhauge M., Jensen A. D., Høj M.* Highly stable apatite supported molybdenum oxide catalysts for selective oxidation of methanol to formaldehyde: structure, activity and stability // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. N 23. P. 4954–4975. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101220>
 32. *Soares A. P. V., Portela M. F., Kiennemann A.* Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron–molybdate catalysts // *Catal. Rev.* 2005. V. 47. N 1. P. 125–174. <http://dx.doi.org/10.1081/CR-200049088>
 33. *Raun K. V., Lundegaard L. F., Beato P., Appel C. C., Nielsen K., Thorhauge M., Schumann M., Jensen A. D., Grunwaldt J. D., Høj M.* Stability of iron–molybdate catalysts for selective oxidation of methanol to formaldehyde: influence of preparation method // *Catal. Letters*. 2020. V. 150. N 5. P. 1434–1444.
<https://doi.org/10.1007/s10562-019-03034-9>
 34. *Pudge G. J. F., Hutchings G. J., Kondrat S. A., Morrison K., Perkins E. F., Rushby A. V., Bartley J. K.*

- Iron molybdate catalysts synthesised via dicarboxylate decomposition for the partial oxidation of methanol to formaldehyde // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. N 14. P. 4552–4560. <https://doi.org/10.1039/D2CY00699E>
35. Jung J. C., Lee H., Kim H., Chung Y. M., Kim T. J., Lee S. J., Oh S. H., Kim Y. S., Song I. K. Effect of oxygen capacity and oxygen mobility of pure bismuth molybdate and multicomponent bismuth molybdate on their catalytic performance in the oxidative dehydrogenation of *n*-butene to 1,3-butadiene // *Catal. Letters*. 2008. V. 124. N 3–4. P. 262–267. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9450-4>
36. Bettahar M. M., Costentin G., Savary L., Lavalle J. C. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 145. N 1–2. P. 1–48. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00138-X](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00138-X)
37. Moro-oka Y., Ueda W., Lee K. H. The role of bulk oxide ion in the catalytic oxidation reaction over metal oxide catalyst // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003. V. 199. N 1–2. P. 139–148. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00030-X)
38. Sprenger P., Sheppard T. L., Suuronen J. P., Gaur A., Benzi F., Grunwaldt J. D. Structural evolution of highly active multicomponent catalysts for selective propylene oxidation // *Catalysts*. 2018. V. 8. N 9. P. 356. <https://doi.org/10.3390/catal8090356>
39. Nell A., Getsoian A. B., Werner S., Kiwi-Minsker L., Bell A. T. Preparation and characterization of high-surface-area $\text{Bi}_{(1-x)}\text{V}_x\text{Mo}_x\text{O}_4$ catalysts // *Langmuir*. 2014. V. 30. N 3. P. 873–880. <https://doi.org/10.1021/la403646g>
40. Wang L., Peng B., Peng L., Guo X., Xie Z., Ding W. Mesosubstructural Bi–Mo–O catalyst: correct structure leading to high performance // *Sci. Reports*. 2013. V. 3. N 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep02881>
41. Tonelli M., Massin L., Cardenas L., Ivars-Barcelo F., Baca V. B., Millet J. M. M. Cooperation between redox couples at the surface of molybdates based catalysts used for the selective oxidation of propene // *J. Catalysis*. 2019. V. 370. P. 412–423. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.024>
42. Hidalgo G., Tonelli M., Burel L., Aouine M., Millet J. M. M. Microwave-assisted hydrothermal synthesis, characterization and catalytic performance of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in the selective oxidation of propene // *Catal. Today*. 2021. V. 363. P. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.021>
43. Zhang Q., Goldbach A., Ta N., Shen W. Selective oxidation of propylene to acrolein over silver molybdate-coated MoO_3 nanobelts // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. V. 5. N 5. P. 7187–7197. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c01101>
44. Zou J. Y., Schrader G. L. Selective oxidation over structured multicomponent molybdate catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994. V. 82. N C. P. 19–30. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63394-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63394-7)
45. Ozkan U., Schrader G. L. Synthesis, characterization and catalytic behavior of cobalt molybdates for 1-butene oxidation to maleic anhydride // *Appl. Catal.* 1986. V. 23. N 2. P. 327–338. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81302-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81302-0)
46. Ozkan U., Moctezuma E., Driscoll S. A. Transient response studies of C_4 hydrocarbon oxidation over $\text{MnMoO}_4/\text{MoO}_3$ catalysts // *Appl. Catal.* 1990. V. 58. N 1. P. 305–318. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82298-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82298-8)
47. Zhai Z., Wang X., Licht R., Bell A. T. Selective oxidation and oxidative dehydrogenation of hydrocarbons on bismuth vanadium molybdenum oxide // *J. Catal.* 2015. V. 325. P. 87–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.02.015>
48. Wan C., Cheng D., Chen F., Zhan X. The role of active phase in Ce modified BiMo catalysts for oxidative dehydrogenation of 1-butene // *Catal. Today*. 2016. V. 264. P. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.029>
49. Benyahia F., Mearns A. M. Selective oxidation of isobutene over multicomponent molybdate catalyst // *Appl. Catal.* 1991. V. 70. N 1. P. 149–159. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84160-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84160-3)
50. Wang F., Wang G., Niu X. Study on the effect of nickel doping on Mo–Bi based catalyst for selective oxidation of isobutene to methacrolein // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2016. V. 14. N 1. P. 105–112. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2015-0036>
51. Li Q., Zhao H., Yang J., Zhao J., Yan L., Song H., Chou L. Insight into the selective oxidation of isobutene to methacrolein over Ce-accelerated Mo–Bi–Fe–Co–K–O catalyst // *Molecular Catalysis*. 2022. V. 527. P. 112401. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112401>
52. Gu J., Xu R., Tian C., Xie J., Liu D., Lv J. Insight into the role of PEG on Mo–Bi based catalyst in isobutene selective oxidation to methacrolein // *Molecular Catalysis*. 2022. V. 517. P. 112060. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112060>
53. Klag L., Gaur A., Stehle M., Weber S., Sheppard T. S., Grunwaldt J. D. Role of iron and cobalt in 4-component Bi–Mo–Co–Fe–O catalysts for selective isobutene oxidation using complementary operando techniques // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 21. P. 14241–14256. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03433>
54. Xiong Y. L., Weng L. T., Bertrand P., Ladrière J., Daza L., Ruiz P., Delmon B. Synergy between $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ during the first hours of the catalytic oxidation of isobutene to methacrolein // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 155. N 1–2. P. 59–71. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00319-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00319-2)
55. Guan J., Xu C., Wang Z., Yang Y., Liu B., Shang F., Shao Y., Kan Q. Selective oxidation of isobutane and isobutene to methacrolein over Te–Mo mixed oxide catalysts // *Catal. Lett.* 2008. V. 124. N 3–4. P. 428–433. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9496-3>
56. Van der Wiele K., van den Berg P. J. Oxidation of toluene over bismuth molybdate catalysts // *J. Catal.* 1975. V. 39. N 3. P. 437–448. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90311-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90311-5)

57. *Kuang W., Fan Y., Chen K., Chen Y.* Partial oxidation of toluene over ultrafine mixed Mo-based oxide particles // *J. Catal.* 1999. V. 186. N 2. P. 310–317. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2559>
58. *Palacios M. L., Golunski S., Hutchings G. J., Taylor S. H.* Characterisation and activity of mixed metal oxide catalysts for the gas-phase selective oxidation of toluene // *Catal. Today.* 2021. V. 363. P. 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.001>
59. *Ma J., Yu J., Chen W., Zeng A.* The effect of water on the oxidation of toluene catalyzed by molybdenum manganese complex oxide // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. N 8. P. 1600–1610. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1780-z>
60. *Alencar L. D. S., Mesquita A., Feitosa C. A. C., Balzer R., Probst L. F. D., Batalha D. C., Rosmaninho M. G., Fajardo H. V., Bernardi M. I. B.* Preparation, characterization and catalytic application of barium molybdate (BaMoO_4) and barium tungstate (BaWO_4) in the gas-phase oxidation of toluene // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. N 5. P. 4462–4469. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.096>
61. *Centi G., Perathoner S.* Site isolation in iron-molybdate-based catalysts for side chain oxidation of alkylaromatics // *Top. Catal.* 2001. V. 15. N 2–4. P. 145–152. <https://doi.org/10.1023/A:1016658000931>
62. *Behera P. K., Choudhury P., Sahu S. K., Sahu R. R., Harvat A. N., McNulty C., Stütgen A., Scanlon J., Kar M., Rout L.* Oxygen bridged bimetallic CuMoO_4 nanocatalyst for benzylic alcohol oxidation; mechanism and DFT study // *Asian J. Org. Chem.* 2021. V. 10. N 5. P. 1117–1122. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202100192>
63. *Pradhan S., Bartley J. K., Bethell D., Carley A. F., Conte M., Golunski S., House M. P., Jenkins R. L., Lloyd R., Hutchings G. J.* Non-lattice surface oxygen species implicated in the catalytic partial oxidation of decane to oxygenated aromatics // *Nat. Chem.* 2011. 2012. V. 4. N 2. P. 134–139. <https://doi.org/10.1038/nchem.1245>
64. *Thao N. T., Trung N. D., Van Long D.* Activity of molybdate-intercalated layered double hydroxides in the oxidation of styrene with air // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. N 5. P. 918–928. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1710-0>
65. *Кашпарова В. П., Чернышева Д. В., Клущин В. А., Андреева В. Е., Кравченко О. А., Смирнова Н. В.* Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 6. С. 750–784. <https://doi.org/10.1070/RCR5018?locatt=label:RUSSIAN> [*Kashparova V. P., Chernysheva D. V., Klushin V. A., Andreeva V. E., Kravchenko O. A., Smirnova N. V.* Furan monomers and polymers from renewable plant biomass // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 6. P. 750–784. <https://doi.org/10.1070/RCR5018>].
66. *Li Y., Chen B., Wang S., Li M., Li C., Shen Z.* Selective oxidation of biomass-based 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran catalyzed by multicomponent molybdenum-based catalyst // *J. of Chem. Technology & Biotechnology.* 2022. V. 97. N 9. P. 2487–2495. <https://doi.org/10.1002/jctb.7109>
67. *Lei Q., Li J., Cao N., Song Z., Liu C. L., Dong W. S.* Direct production of 2,5-diformylfuran from fructose catalysed by Mo-based composite oxides in static air // *Molecular Catalysis.* 2020. V. 487. P. 110892. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110892>
68. *Li X., Ho B., Zhang Y.* Selective aerobic oxidation of furfural to maleic anhydride with heterogeneous Mo–V–O catalysts // *Green Chemistry.* 2016. V. 18. N 10. P. 2976–2980. <https://doi.org/10.1039/C6GC00508J>
69. *Yu X., Liu H., Wang Q., Jia W., Wang H., Li W., Zheng J., Sun Y., Tang X., Zeng X., Xu F., Lin L.* Selective oxidation of furfural to 2(5H)-furanone and maleic acid over CuMoO_4 // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2021. V. 9. N 39. P. 13176–13187. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03420>
70. *Savenko D. Y., Salaev M. A., Dutov V. V., Kulnich S. A., Vodyankina O. V.* Modifier effect in silica-supported FePO_4 and Fe–Mo–O catalysts for propylene glycol oxidation // *Materials.* 2022. V. 15. N 5. P. 1906. <https://doi.org/10.3390/ma15051906>
71. *Borowiec A., Devaux J. F., Dubois J. L., Jouenne L., Bigan M., Simon P., Trentesaux M., Faye J., Capron M., Dumeignil F.* An acrolein production route from ethanol and methanol mixtures over FeMo-based catalysts // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 11. P. 2666–2674. <https://doi.org/10.1039/C7GC00341B>
72. *Borowiec A., Lilić A., Morin J. C., Devaux J. F., Dubois J. L., Bennici S., Auroux A., Capron M., Dumeignil F.* Acrolein production from methanol and ethanol mixtures over La- and Ce-doped FeMo catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* 2018. V. 237. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.076>
73. *Kubo J., Ueda W.* Catalytic behavior of AMoO_x (A = Ba, Sr) in oxidation of 2-propanol // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. N 4. P. 906–912. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.08.013>
74. *Srihari V., Viswanath D. S.* Oxidation of ethanol over ferric molybdate catalyst // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1982. V. 32. N 7–12. P. 868–876. <https://doi.org/10.1002/jctb.5030320723>
75. *Garbarino G., Phung T. K., Pampararo G., Riani P., Busca G.* Modification of the properties of γ -alumina as a support for nickel and molybdate catalysts by addition of silica // *Catal. Today.* 2021. V. 378. P. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.016>
76. *Oefner N., Heck F., Dürl M., Schumacher L., Siddiqui H. K., Kramm U. I., Hess C., Möller A., Albert B., Etzold B. J. M.* Activity, selectivity and initial degradation of iron molybdate in the oxidative dehydrogenation of ethanol // *ChemCatChem.* 2022. V. 14. N 4. P. e202101219. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101219>
77. *Unnarkat A. P., Sridhar T., Wang H., Mahajani S., Suresh A. K.* Cobalt molybdenum oxide catalysts for

- selective oxidation of cyclohexane // *AIChE J.* 2016. V. 62. N 12. P. 4384–4402. <https://doi.org/10.1002/aic.15335>
78. *Unmarkat A. P., Sridhar T., Wang H., Mahajani S. M., Suresh A. K.* Study of cobalt molybdenum oxide supported on mesoporous silica for liquid phase cyclohexane oxidation // *Catalysis Today.* 2018. V. 310. P. 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.020>
79. *Zhong W., Liu M., Dai J., Yang J., Mao L., Yin D.* Synergistic hollow CoMo oxide dual catalysis for tandem oxygen transfer: Preferred aerobic epoxidation of cyclohexene to 1,2-epoxycyclohexane // *Appl. Catal. B Environ.* 2018. V. 225. P. 180–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.074>
80. *Han B., Yang Y., Xu Y., Etim U. J., Qiao K., Xu B., Yan Z.* A review of the direct oxidation of methane to methanol // *Chinese J. of Catalysis.* 2016. V. 37. N 8. P. 1206–1215. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61097-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X)
81. *Wu W., Li W., Wu M., Zhang H., Zhu, C. Jiang Y.* Direct oxidation of methane to methanol using CuMoO₄ // *RSC Advances.* 2023. V. 13. N 8. P. 5393–5404. <https://doi.org/10.1039/D3RA00058C>
82. *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 // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2021. V. 60. N 25. P. 9049–9058. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00886>
83. *Matavos-Aramyan S., Soukhakian S., Jazebizadeh M. H.* Selected methods for the synthesis of sulfoxides and sulfones with emphasis on oxidative protocols // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2019. V. 195. N 3. P. 181–193. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1672691>
84. *Hossain M. N., Park H. C., Choi H. S.* A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 3. P. 229. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>
85. *Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X.* Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // *Green Chemistry.* 2016. V. 18. N 19. P. 5273–5279. <https://doi.org/10.1039/C6GC01357K>
86. *Liu X. Y., Li X. P., Zhao R. X.* Ce₂(MoO₄)₃ as an efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization of fuels // *J. of Petroleum Science and Engineering.* 2022. V. 19. N 2. P. 861–869. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.10.029>
87. *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 // *Catalysis Science & Technology.* 2019. V. 9. N 11. P. 2915–2922. <https://doi.org/10.1039/C9CY00459A>
88. *Liu Y., Han L., Zhang J., Yao R., Zhan H., Yang H., Bai L., Yang L., Wei D., Wang W., Chen H.* Morphology-controlled construction and aerobic oxidative desulfurization of hierarchical Hollow Co–Ni–Mo–O mixed metal-oxide nanotubes // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2020. V. 59. N 14. P. 6488–6496. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06988>
89. *Dong Y., Zhang J., Ma Z., Xu H., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W., Chen H.* Preparation of Co–Mo–O ultrathin nanosheets with outstanding catalytic performance in aerobic oxidative desulfurization // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. N 93. P. 13995–13998. <https://doi.org/10.1039/C9CC07452J>
90. *Song Y., Bai J., Jiang S., Yang H., Yang L., Wei D., Bai L., Wang W., Liang Y., Chen H.* Co–Fe–Mo mixed metal oxides derived from layered double hydroxides for deep aerobic oxidative desulfurization // *Fuel.* 2021. V. 306. P. 121751. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121751>
91. *Cao X., Tong R., Wang J., Zhang L., Wang Y., Lou Y., Wang X.* Synthesis of flower-like cobalt–molybdenum mixed-oxide microspheres for deep aerobic oxidative desulfurization of fuel // *Mol.* 2023. V. 28. P. 5073. <https://doi.org/10.3390/molecules28135073>
92. *Guo J., Chu L., Wang L., Liu H., Yang M., Wang G.* Self-templated fabrication of CoMoO₄–Co₃O₄ hollow nanocages for efficient aerobic oxidative desulfurization // *Applied Surface Science.* 2022. V. 579. P. 152251. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152251>
93. *An X., Zhu L., Xiao J., Jiang W., Gao X., Xu L., Li H., Zhu W., Li H.* Engineering hollow mesoporous silica supported cobalt molybdate catalyst by dissolution-regrowth strategy for efficiently aerobic oxidative desulfurization // *Fuel.* 2022. V. 325. P. 124755. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124755>
94. *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 and Fuels.* 2021. V. 35. N 15. P. 12310–12318. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01476>
95. *Liu Y., Bai J., Song Y., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W., Cao X., Liang Y., Chen H.* Oxygen vacancy engineering of molybdenum oxide nanobelts by Fe ion intercalation for aerobic oxidative desulfurization // *ACS Applied Nano Materials.* 2021. V. 4. N 12. P. 13379–13387. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02880>
96. *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. P. 126753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126753>
97. *An X., Jiang W., He J., Zhu L., Xu L., Li H., Zhu W., Li H.* Modulating electronic characteristics of nickel molybdate via an effective manganese-doping strategy to enhance oxidative desulfurization performance // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. N 51. P. 21067–21075. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03592>