

УДК 66.097+66.094.522.8

## НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЧИСТОГО ТОПЛИВА, ПРОИЗВЕДЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ

© 2024 г. Aysar T. Jarullah<sup>1,\*</sup>, Ban A. Al-Tabbakh<sup>2</sup>, Helal A. A. Saleem<sup>3</sup>, Shymaa A. Hameed<sup>1</sup>, Jasim I. Humadi<sup>4</sup>, Iqbal M. Mujtaba<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, College of Engineering, Tikrit University, 34001 IRAQ

<sup>2</sup> Petroleum Research & Development Center, the Iraqi Ministry of Oil /Baghdad, 10001 IRAQ

<sup>3</sup> Ammonia Department, Fertilizer Company, 34007 IRAQ

<sup>4</sup> Petroleum and Gas Refinery Engineering Department, College of Petroleum Process Engineering, Tikrit University, 34001 IRAQ

<sup>5</sup> Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering & Informatics, University of Bradford, Bradford BD7 1DP, BD71DP UK

\* E-mail: A.T.Jarullah@tu.edu.iq

Поступила в редакцию 6 февраля 2024 г.

После доработки 17 апреля 2024 г.

Принята к публикации 6 июня 2024 г.

Производство чистого топлива со строгим ограничением токсичных загрязняющих веществ — одна из важнейших целей нефтеперерабатывающей промышленности для снижения негативного воздействия на окружающую среду. В данном исследовании для достижения этой цели использовали процесс окислительной десульфуризации (ODS). Был разработан новый эффективный синтетический композитный мезопористый нанокатализатор путем улучшения морфологических и механических свойств  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на углеродном нановолокне (CNF) в качестве множественных носителей. Созданы четыре катализатора с различным количеством CNF. Для определения характеристик катализаторов использовали рентгеновскую дифрактометрию (XRD), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF), термогравиметрический анализ (TGA) и метод Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) для расчета площади поверхности; проводили испытание на прочность при столкновении. Было обнаружено, что катализатор с 10%-ной загрузкой CNF (CAT-3) увеличивает прочность на разрыв более чем на 200% по сравнению с образцом без CNF (CAT-4). Затем была проведена серия экспериментов в реакторе ODS периодического действия с воздухом в качестве окислителя и легким газойлем (LGO) в качестве реального сырья для оценки эффективности разработанных катализаторов и характеристик реактора. Было четко показано, что новый катализатор является важным фактором в процессе удаления серы, что позволяет получать чистое топливо.

**Ключевые слова:** окислительная десульфуризация, газойль, углеродное нановолокно, механическая прочность, носитель катализатора

DOI: 10.56304/S2414215824010039; EDN: WRJBFY

В последние годы спрос на чистое топливо (особенно LGO) стремительно растет из-за увеличения числа энергетических установок и транспортных средств, а также развития нефтехимической промышленности [1]. Потребление ископаемого топлива приводит к повышению выбросов загрязняющих веществ, особенно оксидов серы, что наносит вред окружающей среде и здоровью населения (приводит к множественным заболеваниям), а также вызывает целый ряд промышленных проблем, таких как коррозия и отравление катализаторов [2]. Поэтому организации по охране окружающей среды устано-

вили ряд мер контроля и условий для ограничения воздействия серосодержащих загрязняющих веществ [3].

Для получения экологически чистого топлива были разработаны методы удаления соединений серы из газойля [4]. В последние десятилетия для удаления серы широко используется процесс окислительной десульфуризации (ODS) благодаря целому ряду его особенностей, таких как умеренные условия эксплуатации, низкая стоимость строительства, простое устранение тугоплавких серных компонентов (в основном тиофена, бензотиофена

(BT), 4,6-диметилдобензотиофена и добензотиофена (DBT)) из топлива LGO и, что самое главное, отсутствие каких-либо изменений в свойствах топлива [5, 6]. Соединения серы окисляются в процессе ODS с использованием окислителя и катализаторов различных типов до получения сульфонов с шестивалентной серой. Механизм ODS зависит от серных соединений, присутствующих в топливе, природы катализатора и типа окислителей, используемых в процессе. Более того, физико-химические свойства сульфонов существенно отличаются от свойств углеводородных компонентов топлива — их отличает повышенная относительная полярность, что увеличивает растворимость в полярном растворителе. На следующем этапе эти обработанные сернистые компоненты удаляют из реакционной смеси путем адсорбции (как в данном исследовании) или методом жидкостно-жидкостной экстракции [7, 8]. Кроме того, для повышения эффективности и экономической целесообразности ODS необходимо использовать более эффективные катализаторы. Следует отметить, что наиболее эффективными в процессе окисления считаются многоподложечные биметаллические гетерогенные катализаторы [9, 10]. Несмотря на преимущества самого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , мы сосредоточились на производстве более эффективных катализаторов, объединяя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различными материалами подложек, такими как углеродные нановолокна, цеолит, активированный уголь,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , для улучшения их механической прочности, площади поверхности, объема пор и термической стабильности [11].

При выборе промышленного гетерогенного катализатора механическая прочность — важнейший эксплуатационный параметр, который необходимо учитывать. В определенных ситуациях во время работы катализатор в установке следует заменять не только из-за потери его активности, но и вследствие разрушения гранул и переноса мелкого мусора и пыли в продукт при снижении механической прочности [12].

С помощью нанотехнологии производят превосходные адсорбенты и катализаторы, обладающие большой площадью поверхности. Окислительная десульфуризация с использованием селективных, изготовленных на заказ адсорбентов, была разработана совсем недавно как многообещающее перспективное решение данного вопроса. В качестве примеров углеродных наноматериалов, обладающих огромным потенциалом в качестве адсорбентов для десульфуризации, можно привести углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, оксид графена и графен. Они идеально подходят для этого применения благодаря величине площади поверхности,

пористости, способности к быстрой функционализации и возможности использования различных типов адсорбентов [13, 14].

CNF представляют собой высококачественные углеродные нановолокна, которые можно использовать как каталитические носители [15]. CNF отличаются благоприятной физической и механической прочностью, термической стабильностью, химической инертностью, электро- и теплопроводностью. Кроме того, обычно они относятся к мезопористым веществам (диаметр пор составляет от 2 до 50 нм) с площадью поверхности от 100 до 300 м<sup>2</sup>/г [16, 17]. Популярными оксиды металлов, характеризующиеся свойством кислот Льюиса (их молекулы содержат орбитали, способные принимать пару электронов), и соответствующие им катализаторы могут ускорять окислительные и кислотно-основные реакции, такие как процесс ODS [18]. Оксиды металлов используют в качестве гетерогенных катализаторов даже при отсутствии носителя, однако каталитическую активность можно дополнительно повысить за счет улучшения дисперсии и доступности оксида металла на выбранном носителе [19]. Недавнее исследование показало, что нановолоконные и нанолистовые катализаторы на основе смеси оксидов металлов играют важную роль в развитии процесса десульфуризации благодаря зависимости активности ODS от формы катализатора. Многочисленные процессы удаления серы были проведены с использованием в качестве катализаторов оксидов переходных металлов, включая медь, марганец, вольфрам, титан, кобальт, железо и ванадий. Однако не было никаких сообщений о значительной активности кластеров  $\text{MoO}_3$  в реакции ODS, хотя по их использованию в наномасштабе было проведено несколько исследований. Некоторые эксперименты продемонстрировали способность  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  катализировать окисление DBT гидропероксидом кумена, а кроме того, были опубликованы исследования по активности  $\text{MoO}_3$  на подложке из оксида алюминия, показавшие большую активность этого катализатора по сравнению с диоксидом титана и алюмосиликатом [20].

Nawaf с соотр. [21] исследовали процесс ODS для легкого газойля (LGO) с применением 2%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве комбинированного катализатора и воздуха в качестве окислителя в мягких рабочих условиях ( $T = 403\text{--}473\text{ K}$ , объемная скорость жидкости (LHSV) =  $1\text{--}3\text{ ч}^{-1}$ , начальная концентрация серы 500–1000 ppm). Авторы заметили, что при температуре 403 K скорость конверсии DBT была очень низкой, но при 473 K и LHSV =  $1\text{ ч}^{-1}$  скорость окисления DBT повышалась до 78%. Они также показали, что увеличение LHSV оказывало отрицательное влияние на конверсию DBT.

Boshagh с сотр. [22] оценили активность различных оксидов металлов ( $Mo > Mn > Fe > Co > Zn$ ) в процессе ODS по отношению к соединениям серы. Было обнаружено, что  $MoO_3$ , нанесенный на оксид алюминия, обеспечивает превосходное окисление соединений серы. Оксид железа при использовании в качестве гетерогенного катализатора после завершения реакции может быть отделен посредством физического осаждения или магнитного разделения. Он также широко применяется в каталитическом расщеплении пероксида водорода [23]. Несколько исследователей обнаружили, что существует синергетическое взаимодействие между молибденом и железом в процессах окисления, приводящее к повышению активности и селективности процессов окисления [24, 25]. Выбор адекватного количества окислителя для выполнения ODS с высокой эффективностью при минимальных затратах и с наименьшим отрицательным влиянием на качество топлива — один из наиболее важных аспектов процесса ODS. В более ранних исследованиях самыми часто используемыми окислителями были пероксиды и кислоты, такие как азотная кислота [26, 27].

В настоящее время больше внимания уделяется использованию воздуха или кислорода в качестве окислителя в процессе ODS, т. к. они не загрязняют окружающую среду и не вызывают коррозию, и, кроме того, доступны и дешевы. В этих процессах окислители превращают соединения серы в соответствующие сульфоны, которые могут быть легко извлечены из топлива путем последующей экстракции растворителем [28–31].

Цель данного исследования — разработка нового сильного синтетического нанокатализатора путем улучшения морфологических и механических свойств гамма-оксида алюминия с использованием углеродного нановолокна (наночастиц) в качестве многослойной подложки, а затем применение этого катализатора в процессе периодической ODS для производства чистого топлива за счет удаления из топлива (LGO) экологически вредных соединений серы. О полученном катализаторе еще нет сведений в открытом доступе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы разработали четыре носителя на основе различных количеств  $\gamma-Al_2O_3$  и углеродных нановолокон: 100%  $\gamma-Al_2O_3$ ; 95%  $\gamma-Al_2O_3$  + 5% CNF; 92.5%  $\gamma-Al_2O_3$  + 7.5% CNF; 90%  $\gamma-Al_2O_3$  + 10% CNF. Затем на эти носители были нанесены оксиды Mo и Fe (10%  $MoO_3$  + 5%  $Fe_2O_3$ ) для получения различных катализаторов. Процесс ODS проводили в различ-

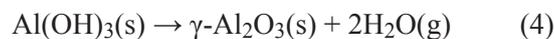
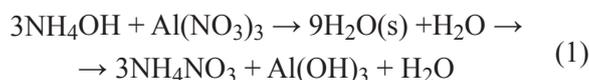
ных мягких условиях реакции (время реакции 30, 50, 70, 90 мин и температура реакции 313, 333, 353, 373 K) для каждого изготовленного катализатора, при этом оценивались как эффективность катализаторов, так и характеристики ODS.

**Материалы.** Топливо (LGO) с содержанием серы 0.7329 мас. % было получено от компании Baiji North Refinery Company (Саллах-Алдин/Байджи, Ирак).

В табл. S1 приведены химические соединения, использованные для производства катализаторов, а также основные параметры LGO. В качестве окислителя использовали воздух.

### Приготовление композитного катализатора $MoO_3-Fe_2O_3/(Al_2O_3-CNF)$

*Приготовление нано- $\gamma$ -оксида алюминия.* Приготовление  $\gamma$ -оксида алюминия проводилось осаждением и золь-гель методом. К 150 г  $Al(NO_3)_3 \cdot (9H_2O)$  добавляли деионизированную воду (180 мл). Постепенно в смесь добавляли по каплям гидроксид аммония при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки Mtops MS300HS Hot Plate Magnetic Stirrer (Misung Scientific Co., Ltd, Корея) до образования гелевого раствора. Начальный pH раствора составлял 3.5, а затем неуклонно повышался до 7.2. Затем вспененный раствор очищали, добавляя 50%-ный этанол для удаления любых нерастворимых загрязняющих примесей. Наконец, раствор фильтровали с помощью вакуумного насоса VE125N (Deira Dubai, ОАЭ). Отфильтрованный раствор сушили в сушильной печи в течение 12 ч при температуре 120°C. Полученный материал прокаливали в печи Carbolite GSM 11/8 (Тулуза, Франция) при температуре 500, 550, 600 и 650°C в течение 6 ч для получения нано- $\gamma$ -оксида алюминия, как показано в уравнениях (1)–(4):



*Загрузка  $\gamma-Al_2O_3$  углеродным нановолокном (CNF).* Приготовленный  $\gamma-Al_2O_3$  в количестве 9.5, 9.25 и 9 г методом пропитки смешивали с 0.5, 0.75 и 1 г углеродного нановолокна, чтобы получить 10 г каждого носителя катализатора (гамма-оксид алюминия ( $\gamma-Al_2O_3$ ) + углеродное нановолокно (CNF)) с различным процентным содержанием CNF (5, 7.5 и 10%). Смесь перемешивали в течение 1 ч с

добавлением 100 мл деионизированной воды, 10 мл  $C_2H_6O$  и 5 мл диэтиленгликоля в качестве связующего агента. Раствор разделяли и нагревали до  $100^\circ C$  до высыхания после кипячения с обратным холодильником при  $110^\circ C$  в течение  $\sim 6$  ч.

**Приготовление композитного катализатора  $MoO_3-Fe_2O_3/(Al_2O_3 + CNF)$ .** Используя метод пропитки по влагоемкости, загружали композит оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) и углеродного нановолокна (CNF) с различным содержанием CNF (5, 7.5 и 10%) с добавлением 10% Mo и 5% Fe. Было обнаружено, что эти соотношения загрузки Mo и Fe являются наиболее эффективными для создания удовлетворительных активных центров на подготовленном носителе ( $Al_2O_3 + CNF$ ) и, следовательно, повышают скорость и эффективность каталитического окисления. Процентное содержание молибдена превышает процентное содержание железа, поскольку железо образует тяжелую соль, которая приводит к блокировке активных центров и снижению активности подготовленного катализатора [32]. В образцы  $Al_2O_3$ -CNF добавляли деионизированную воду в количестве 80 мл при непрерывном перемешивании при температуре  $85^\circ C$  в течение 35 мин. Затем приготовили 10 г безводного нитрата железа, используя 100 мл смеси, состоящей из 1.08 г  $(NH_4)_6Mo_3O_{24} \cdot 4H_2O$  и 1.02 г  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Образцы CAT-1, CAT-2 и CAT-3 (10% Mo + 5% Fe/ $Al_2O_3 + CNF$ ) по отдельности добавляли в суспензию оксида алюминия при постоянном перемешивании в течение 3 ч при температуре  $85^\circ C$ . Для улучшения взаимодействия наночастиц активных металлов с носителем из оксида алюминия в смесь добавляли при постоянном перемешивании 5 см<sup>3</sup> диэтиленгликоля (связующего). Полученную смесь разделяли и сушили в течение

5 ч при температуре  $110^\circ C$ . Полученные катализаторы прокаливали в печи с азотом высокой чистоты в течение 3 ч при температуре  $350^\circ C$ . Первые три типа катализаторов были получены с помощью тех же этапов подготовки (тот же процесс использовали для загрузки  $\gamma-Al_2O_3$  металлами Mo + Fe и CNF). После процесса приготовления катализаторы были проанализированы несколькими методами, такими как XRD, XRF, BET, FTIR (ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием), TGA, SEM (сканирующая электронная микроскопия), EDX (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) и испытаны на прочность на раздавливание, чтобы оценить их каталитическую активность.

**Оценка каталитической активности в процессе ODS.** Для проведения окисления соединений серы использовали реактор периодического действия. Реакцию проводили в трехгорлой круглодонной колбе объемом 500 мл. Легкий газойль (LGO) характеризовался содержанием серы 0.7329 мас. %. Воздух, используемый в качестве окислителя, добавляли со скоростью от 3.5 до 5 л/мин. Для нагрева и перемешивания реактора периодического действия использовали привод колбонагревателя, как показано на рис. 1.

При каждом запуске реактора выполняли следующую процедуру (соотношение исходного сырья и катализатора составляло 100 мл : 1 г).

1. Колбу подсоединяли к воздухозаборной трубке, резиновому распределителю (для распределения воздуха) и конденсатору. Затем помещали колбу в мешалку с кожухом для нагрева. Охлаждающая вода протекала через конденсатор, чтобы предотвратить испарение сырья. Температуру реакции измеряли термометром (см. рис. 1).

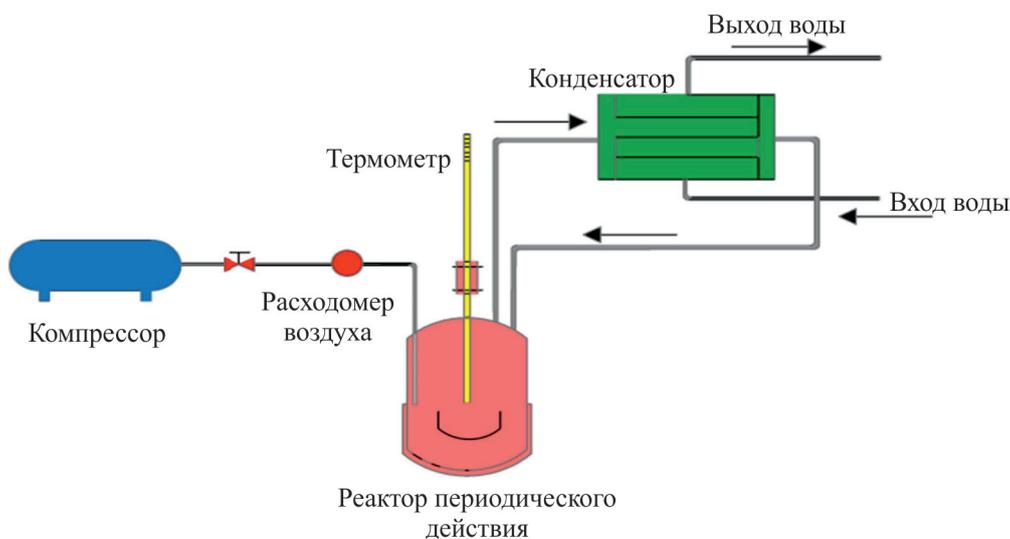


Рис. 1. Реактор периодического действия для процесса ODS.

2. После того, как температура в реакторе достигла нужной температуры, добавляли 1 г недавно синтезированного катализатора и регистрировали время реакции.

3. Конечный продукт фильтровали перед выключением мешалки с кожухом после запуска. Реактор очищали, высушивали и готовили к следующему запуску.

4. После завершения всех запусков определяли содержание серы во всех образцах с помощью рентгеновского анализатора серы.

Реактор работал в следующих условиях:

типы катализаторов:

- CAT-1 — 10% MoO<sub>3</sub> + 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% CNF;
- CAT-2 — 10% MoO<sub>3</sub> + 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/77.5%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7.5% CNF;
- CAT-3 — 10% MoO<sub>3</sub> + 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% CNF);
- CAT-4 — 10% MoO<sub>3</sub> + 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, без CNF;
- температура реакции: 313, 333, 353 и 373 К;
- продолжительность реакции: 30, 50, 70 и 90 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ:

**Конструкция катализатора.** В этом разделе показаны и рассмотрены результаты анализа XRD, XRF, TGA, BET, FTIR, SEM, EDX, распределения частиц полученных катализаторов на основе  $\gamma$ -оксида алюминия и композитов. Кроме того, обсуждается влияние факторов процесса на конверсию серы (температура реакции, продолжительность реакции и тип катализатора).

**Определение характеристик приготовленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Морфология приготовленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обзор морфологических свойств  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлен в табл. S2. Данные, приведенные в этой таблице, показывают, что повышение температуры прокаливания с 500 до 600°C привело к увеличению площади поверхности (*SA*) и объема пор (*PV*) с 269.44 м<sup>2</sup>/г и 0.674 см<sup>3</sup>/г до 327.25 м<sup>2</sup>/г и 0.818 см<sup>3</sup>/г соответственно. При температуре 650°C наблюдалось уменьшение *PV* и *SA* на 0.546 см<sup>3</sup>/г и 218.45 м<sup>2</sup>/г соответственно. Размер пор и плотность также постепенно увеличивались в диапазоне температур от 500 до 600°C, а затем при температуре 650°C уменьшались. Испарение воды (включая свободную и абсорбированную воду, воду слоя и структурную воду) вызывало рост площади поверхности и объема пор по мере повышения температуры прокаливания. В качестве связующего агента использовали диэтиленгликоль, и его удаление вызывало значительное увеличение внутренней площади поверхности и

площади пор из-за возможности образования аморфной структурной фазы. Этот факт объясняет, почему наибольшее значение площади поверхности наблюдалось при температуре 600°C. Фазовые изменения кристаллической фазы гамма-оксида алюминия ответственны за уменьшение *SA* и *PV* в случае прокаливания при температуре 650°C.

*Анализ подготовленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF).* Для оценки химического состава синтетического  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при наилучших параметрах прокаливания (600°C) использовали метод XRF. Результаты этого анализа можно представить в следующем порядке: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (97.379%), SiO<sub>3</sub> (1.333%), SO<sub>3</sub> (1.14872%), CaO (0.13958%). Следует отметить, что была получена хорошая чистота  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а 600°C можно считать превосходной температурой прокаливания.

*Анализ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом рентгеновской дифрактометрии (XRD).* Метод XRD представляет собой неразрушающую технологию для определения характеристик кристаллических материалов. Он предоставляет информацию о кристаллической структуре, фазе и текстуре, а также дополнительную структурную информацию, такую как средний размер зерна и степень кристалличности [33]. Средний размер кристаллита, или зерна катализаторов, определяли методом XRD. Для оценки чистоты и фазы полученного оксида алюминия требуется спектральный анализ XRD обычного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. S1 показан спектр XRD  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 600°C. В табл. S3 приведены три сильных пика, похожих на пики стандартного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно результатам, представленным в табл. S3, значения интенсивности ( $2\theta$ ) и межатомное расстояние в ангстремах были довольно близки к стандартным данным, приведенным в этой таблице для температур прокаливания, используемых в настоящем исследовании. Увеличение интенсивности означает, что кристаллическая структура имеет больше атомов на одной плоскости, чем на другой, или что в этом направлении накапливается большее число атомов, что свидетельствует о приобретении высокой степени кристалличности [34]. Кристалличность образцов при температуре 600°C в процентах рассчитывали путем сравнения интенсивности пиков для полученного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с соответствующими отношениями для стандартных образцов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35]; расчет был основан на следующих данных для температуры прокаливания 600°C:  $2\theta = 65.913^\circ$ ,  $44.627^\circ$ ,  $36.742^\circ$ ; интенсивность, *I* (данное исследование) = 100, 53.4, 52.9; интенсивность, *I* (эталонное соединение) = 100, 80, 65 соответственно. Степень кристалличности в процентах определялась, как показано ниже [36]:

$$\text{Степень кристалличности} = \frac{\Sigma I_{\text{sample}}}{\Sigma I_{\text{reference}}} \quad (5)$$

Степень кристалличности прокаленного  $\gamma$ -оксида алюминия составила 84.2%.

**Определение характеристик катализатора на носителе, улучшенном углеродными нановолокнами (CNF).** CNF загружали на  $\gamma$ -оксид алюминия в разных процентных соотношениях (5, 7.5, 10%).  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNF был создан в качестве биметаллического улучшенного носителя для катализатора  $0.1\text{Mo} + 0.05\text{Fe}$ , используемого в процессе ODS. Несколько разработанных композитных катализаторов ( $0.1\text{MoO}_3 + 0.05\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNF) были испытаны методами BET, SEM, FTIR, EDX и TGA, кроме того, была определена их прочность на раздавливание. Затем была оценена эффективность композитных катализаторов и сравнена с эффективностью катализатора, нанесенного на оксид алюминия без CNF ( $0.1\text{Mo} + 0.05\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

*Результаты анализа методом BET.* Значения изотерм адсорбции–десорбции азота для ( $\text{Mo} + \text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и ( $\text{Mo} + \text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CNF) приведены в табл. 1. Уменьшение  $SA$  у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после загрузки оксидов углерода, железа и молибдена произошло из-за заполнения пор частицами. Также было показано, что площадь поверхности мезопор и микропор, а также объем микропор и общий объем пор и микропор увеличились по сравнению с катализатором

$\text{Mo-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  без CNF при увеличении содержания CNF с 5 до 10%.

CNF обладает очень хорошими текстурными качествами, включая большие значения  $PV$  и  $SA$ . Мезопористая структура CNF была смоделирована таким образом, чтобы обеспечить значительное снижение сопротивления диффузии внутренних пор во время реакции, а также надлежащую дисперсию активного металла на поверхности носителя (избегая накопления острых молекул) [37, 38].

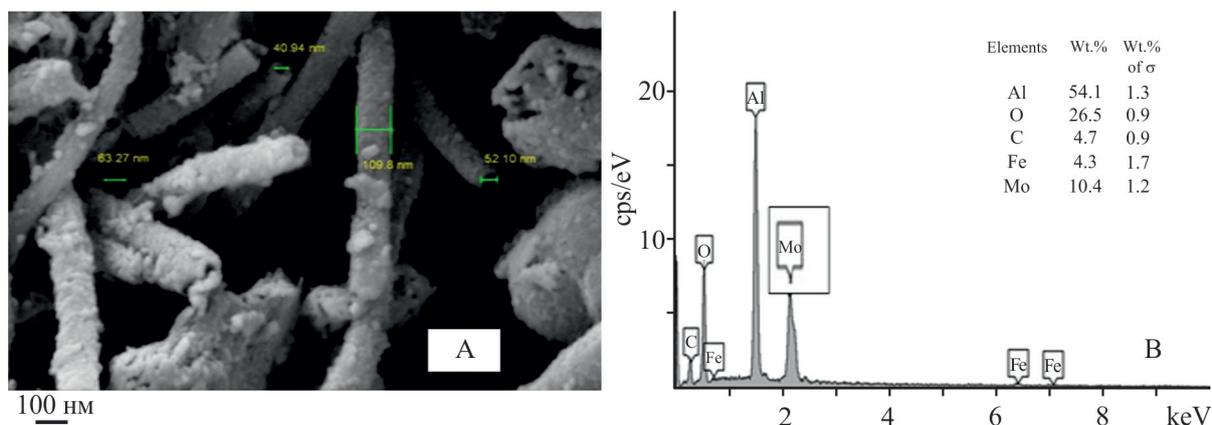
*Результаты анализа методом SEM-EDX.* Для всех типов полученных катализаторов морфология их поверхности, а также их элементный состав были исследованы методами SEM и EDX (рис. 2–5).

Морфология порошков CAT-1, CAT-2 и CAT-3 включала некоторое количество углеродных волокон в различных процентных соотношениях, которые представляли собой цилиндры длиной в несколько микрометров и диаметром 40–100 нм. Этот результат показал, что CNF, использованные в составе катализатора, соответствуют требуемым спецификациям. Кроме того, снимки SEM показали, что активные металлические частицы  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  равномерно распределены по поверхности нанокompозитного носителя, как показано на рис. 2–5. Эти результаты указывают на соответствующее снижение агломерации активных металлических частиц [39, 40].

Чем выше процентное содержание CNF, тем лучше дисперсия активных металлических частиц

**Таблица 1.** Морфологические характеристики композитных катализаторов, использованных в исследовании

Тип катализатора	$SA$ , $\text{m}^2/\text{г}$	$PV$ , $\text{m}^3/\text{г}$	$BD$ , $\text{г}/\text{см}^3$
CAT-1 [ $0.1\text{Mo} + 0.05\text{Fe}/(80\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{CNF})$ ]	253.34	0.633	0.760
CAT-2 [ $0.1\text{Mo} + 0.05\text{Fe}/(77.5\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 7.5\%\text{CNF})$ ]	258.33	0.645	0.774
CAT-3 [ $0.1\text{Mo} + 0.5\text{Fe}/(75\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%\text{CNF})$ ]	<b>268.78</b>	<b>0.672</b>	<b>0.806</b>
CAT-4 [ $0.1\text{Mo} + 0.05\text{Fe}/(85\%\text{Al}_2\text{O}_3)$ ]	240.68	0.602	0.722



**Рис. 2.** SEM-изображение: EDX (а); анализ CAT-1 (5% CNF) (б).

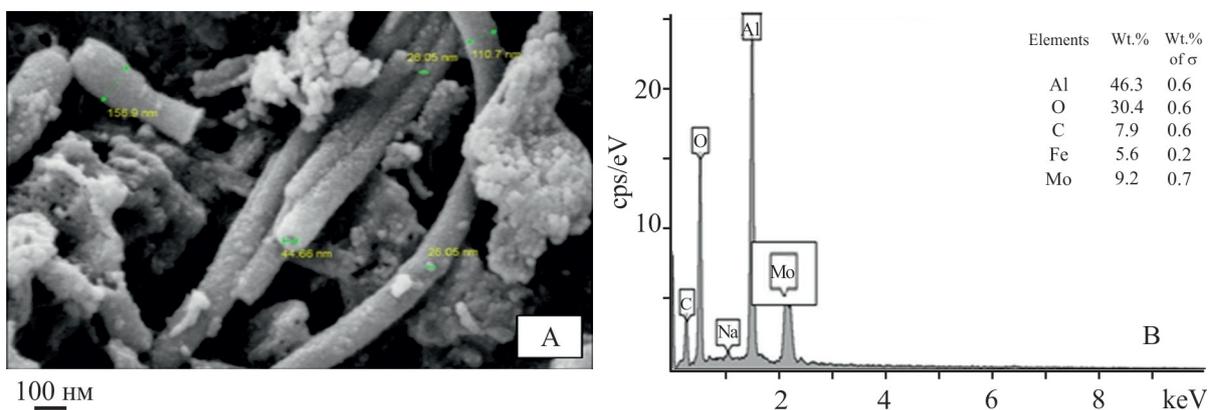


Рис. 3. SEM-изображение: EDX (a); анализ CAT-2 (7.5% CNF) (б).

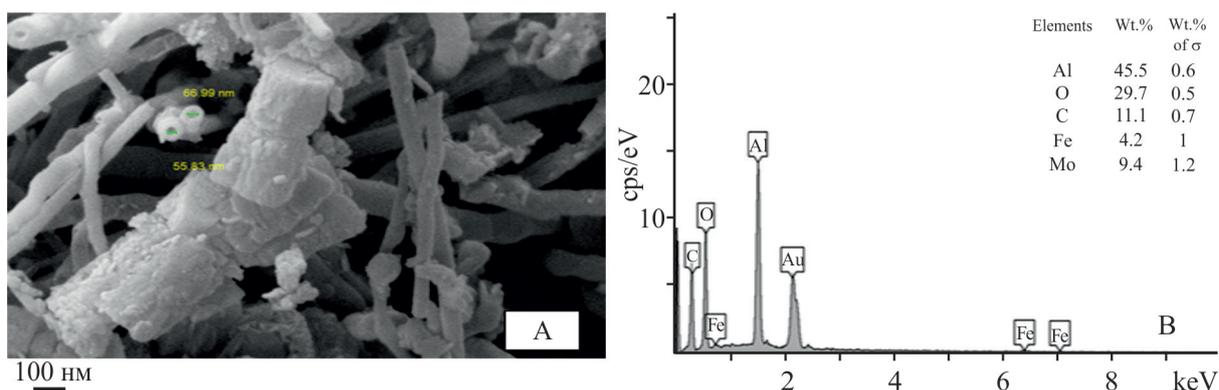


Рис. 4. SEM-изображение: метод EDX (a); анализ CAT-3 (10% CNF) (б).

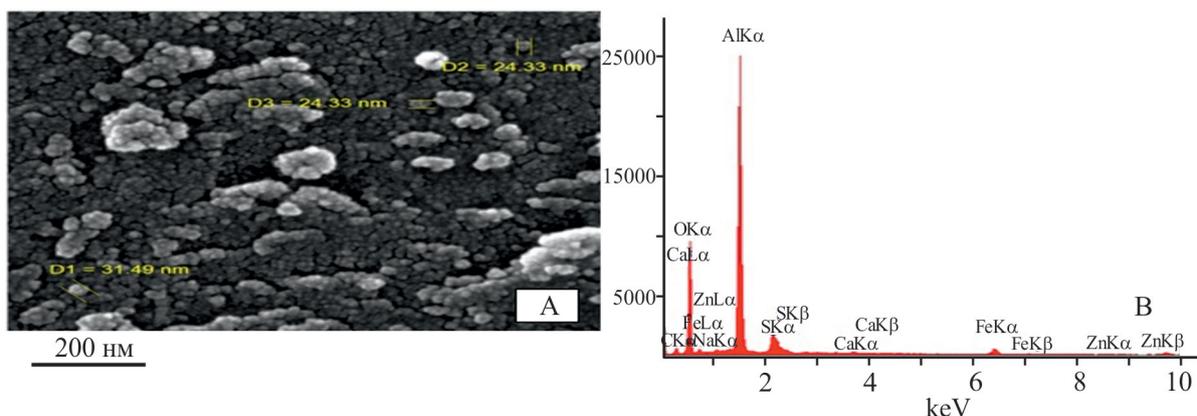


Рис. 5. SEM-изображение: метод EDX (a); анализ CAT-4 (без CNF) (б).

(молибдена и железа) на носителе катализатора. Активные металлические частицы также могут иметь нанодиамеры в диапазоне от 20 до 30 нм. Это означает, что увеличение количества активных центров улучшает активность катализатора [41]. На рис. 6, а (CAT-4 без CNF) показана четко видимая агломерация активного металла, определяющая основную причину низких значений  $SA$  и  $PV$  образца [42]. Анализ катализаторов CAT-1, CAT-2 и CAT-3 методом EDX подтвердил наличие элементов Al, O

и C, что обусловлено использованием  $Al_2O_3$ -CNF в качестве композитного носителя для полученного катализатора (рис. 3–6, б) и  $MoO_3$  и  $Fe_2O_3$  в качестве металлов-катализаторов в объеме 10 и 5% соответственно.

Экструдированные частицы катализатора (прочность на радиальное раздавливание). Катализаторы должны иметь не только превосходные адсорбционные свойства, но и высокие прочностные механические характеристики для правиль-

ного функционирования и преодоления экстремальных рабочих условий, таких как температура и давление. При физическом разрушении пористых гранул могут образовываться мелкие кусочки и микроскопические частицы, что приводит к затруднению потока жидкости, вызывая перепады давления в реакторе и изменения теплопередачи. Оценка механической прочности гетерогенного катализатора является важной предпосылкой для обеспечения надежного и эффективного процесса реакции [43, 44].

Влияние наличия и отсутствия CNF показано в табл. 2 и на рис. S2–S4. Средняя нагрузка при испытании на раздавливание для CAT-4 без CNF составила 1.73 Н/мм, тогда как в случае CAT-1 и CAT-3 значение данного показателя составило 1.92 и 3.58 Н/мм соответственно. Эти результаты показывают, что добавление CNF и увеличение содержания катализаторов с 5 до 10% повысили среднюю прочность на раздавливание с 1.73 до 3.58 Н/мм. Таким образом, увеличение механической прочности на 200% делает новые катализаторы применимыми в химических реакциях, при эксплуатации и контроле.

*Результаты ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR).* Спектры FTIR катализаторов CAT-1, CAT-2 и CAT-3, которые раскрывают функциональную группу на полученном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показаны на рис. S5, A–C.

Симметричные и асимметричные концевые растяжения MoO можно связать с полосой 400–780 см<sup>-1</sup>. Отличительные полосы, показанные в спектре FTIR, представлены на рис. S5, C, где пики Mo=O при 1090, 863 и 794 см<sup>-1</sup> были приписаны основным колебательным модам Mo=O. Доминирующая полоса была связана с колебанием мостиковых связей Mo–O–Mo при 807 см<sup>-1</sup>. Следует также отметить, что отличительные пики Mo=O могут перекрываться с пиками оксида алюминия, которые можно видеть при 783 и 679 см<sup>-1</sup> (полосы Al–O) [44]. Большие полосы между 596 и 900 см<sup>-1</sup> указывают на то, что MoO<sub>3</sub> широко разбросан по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полоса при 1678 см<sup>-1</sup> была получена изгибом –OH, тогда как широкая полоса в спектре FTIR Mo–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла приблизительно 3217–3810 см<sup>-1</sup>, показывая присутствие групп –OH на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]. Полоса асимметричных и симметричных валентных колебаний –CH<sub>2</sub> в CNF появляется при 2922 см<sup>-1</sup> после загрузки каталитического носителя углеродными нановолокнами 10% CNF [45]. Симметричные и асимметричные концевые растяжения MoO могут быть связаны с полосой 400–780 см<sup>-1</sup>. Основные колебательные моды Mo=O были присвоены отличительным полосам, представленным в спектре FTIR при 1093, 873 и 796 см<sup>-1</sup> (рис. S5, A–C). Колебания мостиковых связей Mo–O–Mo при 807 см<sup>-1</sup> были связаны с доминирующей полосой. Отметим также, что возможность перекрытия между уникальными пиками Mo=O и пиками оксида алюминия наблюдалась при 787 и 683 см<sup>-1</sup> (полосы Al–O) [46]. Большие полосы между 597 и 901 см<sup>-1</sup> указывают на то, что MoO<sub>3</sub> широко разбросан по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Распределение Mo–O–Mo и Mo=O по поверхности катализатора вызывает увеличение или ускорение окисления соединений серы, поэтому они становятся более полярными, что увеличивает процесс притяжения сульфатов к поверхности катализатора. Полоса при 1680 см<sup>-1</sup> была вызвана изгибом –OH, а широкая полоса Mo–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спектре FTIR наблюдалась при 3219–3813 см<sup>-1</sup>, что показывает наличие групп –OH на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [47]. После загрузки 10% CNF на каталитический носитель появляется полоса при 2920 см<sup>-1</sup>, которая соответствует асимметричным и симметричным –CH<sub>2</sub> валентным колебаниям в CNF [48]. По мере увеличения количества углеродных нановолокон интенсивность пиков также возрастала. В другой форме (рис. S5, C) катализатор с большим процентным содержанием CNF производил больше радикалов –OH, поскольку CNF обеспечивали большую площадь поверхности и предотвращали воссоединение носителей зарядов, захватывая электроны, переданные от оксидов металлов (MoO и FeO). Согласно

**Таблица 2.** Пределы прочности на раздавливание для различных синтетических катализаторов

Свойство	CAT-4 (без CNF)	CAT-1 (5% CNF)	CAT-3 (10% CNF)
Минимальная нагрузка, Н/мм	0.663	0.692	1.384
Максимальная нагрузка, Н/мм	3.451	4.714	6.471
Средняя нагрузка, Н/мм	1.734 (Неопределенность = 0.194)	1.922 (Неопределенность = 0.212)	3.583 (Неопределенность = 0.233)
Средняя нагрузка, кг/мм	0.183	0.204	0.374

этому исследованию, количество хемосорбированной воды возрастало по мере увеличения количества кислотных центров Льюиса. Все оксиды металлов, в том числе с металлическими носителями, обычно покрыты ионообменными гидроксильными группами, которые считаются основными центрами адсорбции [49]. Присутствие оксидов металлов влияет на все вышеупомянутые особенности, а ионообменные мостики являются основаниями гидроксильных радикалов и центры Льюиса часто наблюдаются на поверхностях оксидов алюминия и железа [50]. Взаимодействия органических молекул на поверхности оксидов значительно зависят от вышеупомянутых переменных, что приводит к каталитической активности ODS.

**Результаты анализа методом TGA.** Результаты анализа композитных катализаторов методом TGA показаны на рис. S6. Увеличение веса, превышающее 100%, было вызвано окислением образца или, возможно, взаимодействием его с азотом с образованием определенных соединений. Высокий процент потерянного веса был четко виден при температурах, близких к 450°C. Термическую стабильность при температурах ниже 450°C можно считать наивысшей: потеря веса для катализаторов CAT-1, CAT-2, CAT-3 и CAT-4 составила –38, –21, –14 и –12.6% соответственно. Наблюдаемые результаты объясняются термическими процессами, происходящими в предварительно окисленном волокне в диапазоне температур 300–700°C, а также защитой азота (чистота >99.99%), что приводит к образованию нестабильных структурных компонентов и неуглеродных атомов (N, H и O). Межмолекулярная дегидратационная сшивка происходит в диапазоне температур между 350 и 450°C, в то время как денитрогенизация и дегидрирование — между 400 и 600°C. Согласно полученным результатам, наблюдалась постоянная потеря определенной процентной доли веса в диапазоне температур 100–350°C, причем она уменьшалась с увеличением количества CNF в катализаторе. Это могло быть результатом десорбции влаги, происходящей во время переноса образца. Кривые TGA показывают, что разрушение происходит при низких температурах из-за слабого взаимодействия молекул воды с носителем. Большая часть этой воды связана в форме OH, что соответствует ИК-спектрам катализаторов и доказывает наличие групп OH [51].

Результаты показывают отсутствие какой-либо заметной разницы между процентной долей потери веса до и после загрузки CNF на катализатор, особенно в диапазоне температур 100–350°C. Этот факт имеет значение для диагностических задач, поскольку окисление соединений серы происходит при более низких температурах, которые не превы-

шают 150°C. Активность полученных катализаторов оценивалась с помощью теста на окислительную десульфуризацию. В процессе ODS, происходящем в реакторе периодического действия, в качестве сырья использовали LGO, а в качестве окислителя — воздух. В данном исследовании изучалось влияние продолжительности реакции, температуры реакции и процентной доли CNF на снижение содержания серы в различных композитных носителях.

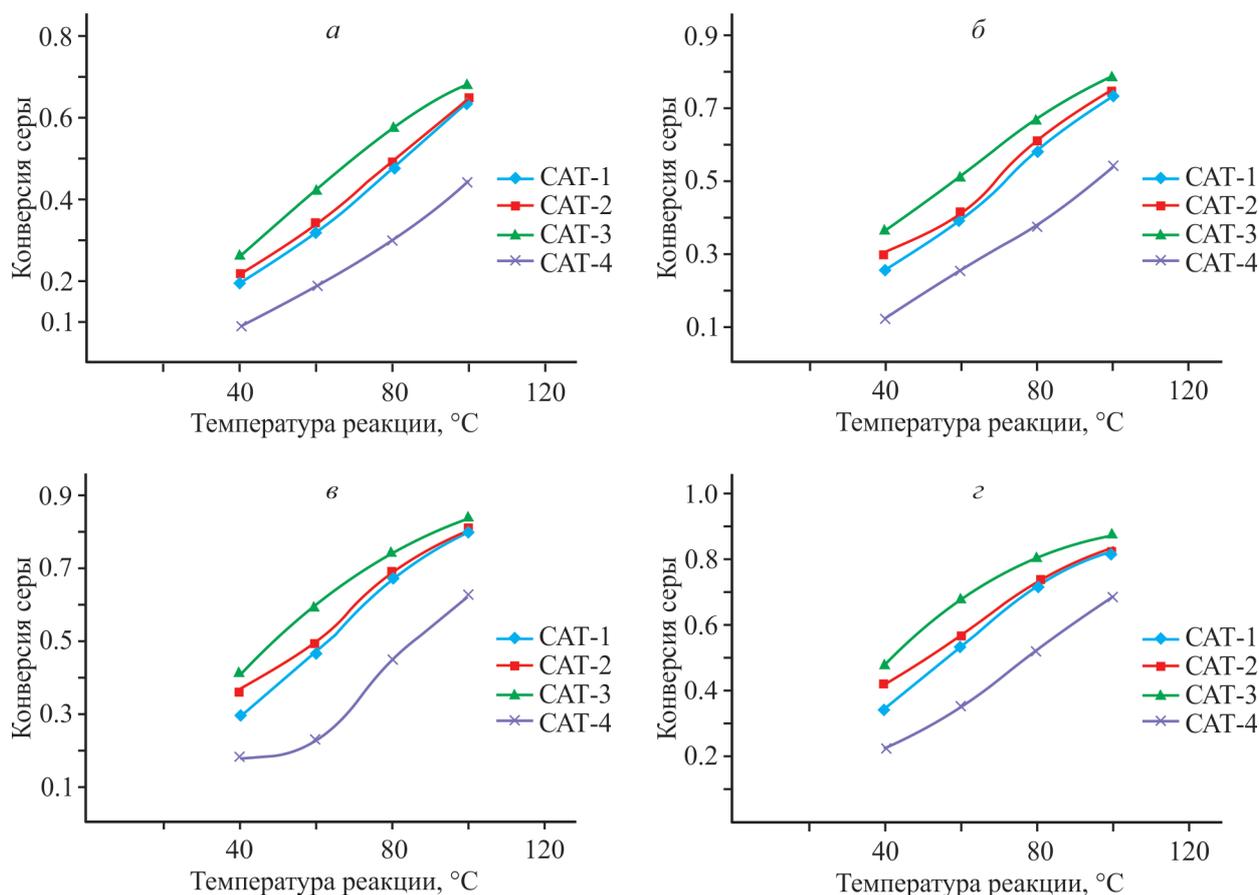
**Процесс ODS.** Для того чтобы проверить или оценить активность катализатора для удаления серы, проводили реакции ODS при нескольких значениях температуры реакции (313, 333, 353 и 373 K) с различной продолжительностью реакции (40, 60, 80 и 100 мин) для всех четырех приготовленных катализаторов (CAT-1, CAT-2, CAT-3 и CAT-4). Результаты, полученные при различных рабочих условиях для каждого катализатора, показаны на рис. 6.

Согласно полученным результатам, повышение температуры реакции привело к увеличению скорости конверсии серы в катализаторах всех типов. Эти выводы можно объяснить следующими причинами.

Согласно формуле Аррениуса (уравнение (6)) температура напрямую влияет на константу скорости реакции, что приводит к более быстрой конверсии сернистых компонентов [46]:

$$K = A_0 \exp(-E_a/RT). \quad (6)$$

Энергия активации реакции ODS пропорциональна температуре реагентов. С ростом температуры увеличивается количество молекул с достаточным уровнем энергии активации, что приводит к образованию большего количества молекул, участвующих в реакции окисления и, таким образом, повышает интенсивность процесса конверсии. Согласно полученным результатам, температура влияет на скорость окисления, тогда как энергия активации влияет на скорость реакции [52]. Изменения температуры могут влиять на физические характеристики газов и жидкостей, такие как плотность, вязкость и коэффициент диффузии газа. С ростом температуры вязкость и поверхностное натяжение уменьшаются. Однако повышение температуры приводит к увеличению скорости диффузии сернистых компонентов, скорости растворенного воздуха в порах катализатора и скорости поглощения молекулярного воздуха в жидкости. При окислении он попадает на активные центры. Вероятность столкновения реагентов с повышением температуры реакции увеличивается, так как молекулы движутся быстрее. Кроме того, при высоких температурах наиболее адсорбированные сульфоны также легко мигрируют с поверхности



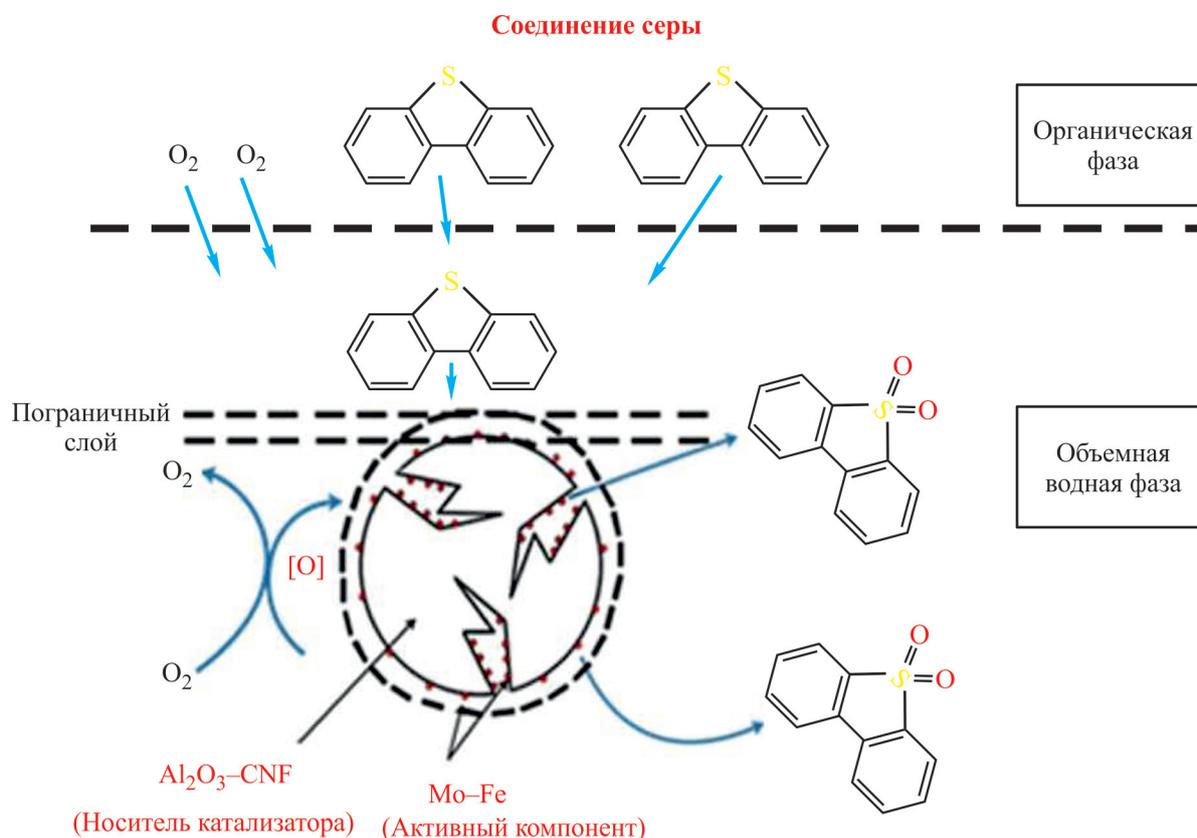
**Рис. 6.** Влияние продолжительности реакции для различных катализаторов на конверсию серы при  $T = 313$  К (а),  $T = 333$  К (б),  $T = 353$  К (в) и  $T = 373$  К (г).

катализатора. Развитие свойств поверхности и температура прокаливания приготовленного носителя оказывают большое влияние на фазовую структуру. Температура прокаливания существенно влияет на активность катализатора. Более эффективное удаление соединений серы из топлива LGO является результатом сильной связи между плотностью кислотных центров и максимальной температурой прокаливании катализатора [50].

В ходе лабораторных исследований мы показали положительную корреляцию между временем реакции и конверсией серы в процессе ODS. Чем продолжительнее реакция, тем больше конверсия соединений серы (рис. 6). С одной стороны, длительное время реакции позволяет реагентам контактировать друг с другом и затем реагировать, увеличивая вероятность того, что окислитель достигнет частиц серы. С другой стороны, конверсия серы напрямую связана с продолжительностью реакции. Окисление соединений серы повышает скорость их конверсии. Известно, что для процессов окисления требуется длительное время удерживания, чтобы завершить реакцию ODS компонентов серы.

*Влияние количества CNF, добавленного к носителю катализатора, на эффективность процесса ODS.* Результаты лабораторного исследования каталитического действия соединений серы в процессе ODS в отношении влияния добавления CNF на скорость удаления серы представлены на рис. 6. Сравнение эффективности катализаторов без CNF и с содержанием CNF наглядно показало, что CNF оказывает существенное положительное влияние на эффективность процесса ODS. Следует также отметить, что эффективность процесса окисления повышается с увеличением содержания CNF в катализаторе. Эти результаты подтверждают гипотезу о том, что добавление CNF улучшает некоторые качества катализатора (увеличение площади поверхности, объема пор и дисперсии активного металла) и предотвращает агломерацию. Повышение кислотности поверхности играет существенную роль во взаимодействии соединений серы с поверхностью катализатора.

На основании анализа полученных результатов можно сделать вывод, что катализатор CAT-3 (10% CNF) продемонстрировал наилучшую активность



**Рис. 7.** Предлагаемый механизм реакций окислительной десульфуризации на основе новых катализаторов [Mo-Fe/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CNF)].

при конверсии серы (87.53%); значения этого показателя для катализаторов CAT-2, CAT-1 и CAT-4 составили 84.2, 82.4 и 68.15% соответственно.

**Предлагаемый механизм реакции ODS.** Предлагаемый механизм каталитической окислительной десульфуризации легкого газойля новыми катализаторами [Mo-Fe/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CNF)] и O<sub>2</sub> с использованием технологии периодического окисления показан на рис. 7. Нежелательные соединения серы переходят из объемных фаз органического газа и диффундируют на поверхность нового гетерогенного катализатора через окружающий слой жидкости, а также через поры катализатора. Эти соединения адсорбируются на активных центрах поверхности катализатора или на поверхности внутренних пор. Затем диффундированные соединения подвергаются окислительной десульфуризации и превращаются в окисленные соединения (сульфонаты). Эти сульфонаты адсорбируются и последовательно переносятся в пограничный слой, а затем в органическую фазу. Наконец, окисленные соединения серы извлекаются из органической фазы (топлива) с использованием ацетонитрила в качестве экстрагирующего агента, а обработанное топливо отправляется на тестиро-

вание содержания серы после процесса ODS [26, 28, 50].

## ВЫВОДЫ

Были разработаны и использованы четыре новых композитных нанокатализатора для периодического процесса окислительной десульфуризации с целью оценки как эффективности разработанных катализаторов с точки зрения удаления серы, так и производительности реактора в различных рабочих условиях. Мы обнаружили, что нанокатализаторы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные осаждением и золь-гель методом и прокаленные при различных температурах, продемонстрировали хорошие морфологические свойства, особенно при температуре 600°C, включая SA (327.25 м<sup>2</sup>/г), PV (0.818 см<sup>3</sup>/г), высокую степень кристалличности (84%) и высокую чистоту (97.379%). Это сделало их надежной основой для процесса ODS с учетом добавления CNF и активных металлов для повышения их каталитической активности. Нанесение CNF на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> улучшило характеристики носителя катализатора, включая механическую прочность (средняя прочность на раздавливание 3.58 Н/мм), объем пор (0.672 см<sup>3</sup>/г)

и площадь поверхности (268.78 м<sup>2</sup>/г). Активные металлы должны быть надлежащим образом распределены по всей поверхности катализатора, чтобы предотвратить аккумуляцию частиц активного металла. Увеличение кислотности поверхности также улучшает ее контакт с соединениями серы. Процедура пропитки приводит к значительному увеличению площади поверхности и улучшению распределения пор, а также к хорошему распределению активного металла, что делает ее идеальной операцией для производства нанокатализаторов. Было показано, что вновь разработанные нанокатализаторы являются наиболее эффективными по сравнению с катализаторами, использовавшимися в процессе ODS до настоящего времени. Максимальный уровень конверсии соединений серы (т. е. удаления серы) из легкого газойля наблюдался для катализатора CAT-3 (87.53%). Такой результат был получен при умеренных рабочих условиях (температура 373 К, давление — атмосферное, продолжительность реакции 90 мин). С точки зрения каталитической активности эффективность процесса ODS для различных катализаторов можно расположить в следующем порядке: [CAT-3 > CAT-2 > CAT-1 > CAT-4].

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Aysar T. Jarullah, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2040-9802>

Ban A. Al-Tabbakh, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6763-3537>

Shymaa A. Nameed, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2026-9993>

Jasim I. Humadi, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7597-2635>

Iqbal M. Mujtaba, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3984-9429>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Humadi J. I., Ghani S. A., Ahmed S. M. R., Harvey A. Dimensionless evaluation and kinetics of rapid and ultradeep desulfurization of diesel fuel in an oscillatory baffled reactor // RSC Adv. 2022. V. 12. N 23. P. 14385–14396. <https://doi.org/10.1039/D2RA01663J>
2. 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. ID 129689. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129689>
3. Humadi J. I., Ghani S. A., Ahmed S. M., Abdullah G. H., Phan A. N., Harvey A. P. Fast, non-extractive, and ultradeep desulfurization of diesel in an oscillatory baffled reactor // Process Saf. Environ. Prot. 2021. V. 152. P. 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.028>
4. 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. N 6. P. 669–705. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0082>
5. Shen Y., Li P., Xu X., Liu H. Selective adsorption for removing sulfur: a potential ultra-deep desulfurization approach of jet fuels // RSC Adv. 2012. V. 2. N 5. P. 1700–1711. <https://doi.org/10.1039/C1RA00944C>
6. Srivastava V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // RSC Adv. 2012. V. 2. N 3. P. 759–783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
7. Akopyan A. V., Eseva E. A., Mnatsakanyan R. A., Davtyan D. A., Lukashov M. O., Levin I. S., Sadovnikov A. A., Anisimov A. V., Terzyan A. M., Agoyan A. M., Karakhanov E. Catalytic aerobic desulfurization of fuels in the presence of nanosized mixed carbide FeWC // Chem. Eng. J. 2023. V. 464. ID 142641. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142641>
8. Zhang G., Yu F., Wang R. Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulfur fuel oils // Pet. Coal. 2009. V. 51. N 3. P. 196–207.
9. Mokhtar W. N. A. W., Bakar W. A. 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. N 8. P. 1201–1208. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2016.04.020>
10. Di Giuseppe A., Crucianelli M., De Angelis F., Crestini C., Saladino R. Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems: a novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel // Appl. Catal. B: Environ. 2009. V. 89. N 1–2. P. 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.009>
11. Belopukhov E. A., Belyi A. S. Mechanical strength of composite supports for catalysts based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mordenite // Procedia Eng. 2016. V. 152. P. 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.682>
12. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J. M., Buchmeiser M. R. Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2014. V. 53. N 21. P. 5262–5298. <https://doi.org/10.1002/anie.201306129>
13. Piscopo C. G., Tochtermann J., Schwarzer M., Boskovic D., Maggi R., Maestri G., Loebbecke S.

- Titania supported on silica as an efficient catalyst for deep oxidative desulfurization of a model fuel with exceptionally diluted H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *React. Chem. Eng.* 2018. V. 3. N 1. P. 13–16.  
<https://doi.org/10.1039/C7RE00192D>
14. *Danmaliki G. I., Saleh T. A., Shamsuddeen A. A.* Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 313. P. 993–1003.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.141>
  15. *Kariim I., Abdulkareem A. S., Abubakre O. K., Abdulkareem Abdulrahman, Ibrahim Kabir Adekunle, Ayo Samuel Afolabi.* Application of  $\gamma$ -alumina as catalyst support for the synthesis of CNTs in a CVD reactor // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 9. ID 035012.  
<https://doi.org/10.1088/2043-6254/aad5bb>
  16. *Abdulateef L. T., Nawaf A. T., Mahmood Q. A., Dahham O. S., Noriman N. Z., Shayfull Z.* Preparation characterization and application of alumina nanoparticles with multiple active component for oxidation desulfurization // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 2030. N 1. ID 020031.  
<https://doi.org/10.1063/1.5066672>
  17. *Bagherzadeh M., Amini M.* Synthesis, characterization and catalytic study of a novel iron(III) tridentate Schiff base complex in sulfide oxidation by UHP // *Inorg. Chem. Commun.* 2009. V. 12. P. 21–25.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.10.023>
  18. *Rodseanglung T., Ratana T., Phongaksorn M., Tungkaman S.* Effect of TiO<sub>2</sub> incorporated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the hydrodeoxygenation and hydrodenitrogenation CoMo sulfide catalysts // *Energy Procedia.* 2015. V. 79. P. 378–384.  
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.506>
  19. *Lu L., Cheng S., Gao J., Gao G., He M.* Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Energy Fuels.* 2021. V. 21. N 1. P. 383–384.  
<https://doi.org/10.1021/ef060345o>
  20. *Humadi J. I., Issa Y. S., Aqar D. Y., Ahmed M. A., Ali Alak H. H., Mujtaba I. M.* Evaluation the performance of the tin(IV) oxide (SnO<sub>2</sub>) in the removal of sulfur compounds via oxidative-extractive desulfurization process for production an eco-friendly fuel // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2023. V. 21. N 6. P. 727–741.  
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2022-0046>
  21. *Nawaf A. T., Jarullah A. T., Gheni S. A., Mujtaba I. M.* Development of kinetic and process models for the oxidative desulfurization of light fuel using experiments and the parameter estimation technique // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 50. P. 12503–12515.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03289>
  22. *Boshagh F., Rahmani M., Rostami K., Yousefifar M.* Key factors affecting the development of oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. N 1. P. 98–132.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03396>
  23. *Safa M. A., Bouresli R., Al-Majren R., Al-Shamary T., Ma X.* Oxidative desulfurization kinetics of refractory sulfur compounds in hydrotreated middle distillates // *Fuel.* 2019. V. 239. P. 24–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.141>
  24. *Routray K., Zhou W., Kiely C. J., Grünert W., Wachs I. E.* Origin of the synergistic interaction between MoO<sub>3</sub> 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>
  25. *Zhao J. M., Feng Z., Huggins F. E., Shah N., Huffman G. P., Wender I.* Role of molybdenum at the iron oxide surface // *J. Catal.* 1994. V. 148. N 1. P. 194–197.  
<https://doi.org/10.1002/chin.199445017>
  26. *Abubakar A., Mohammed-Dabo I. A., Ahmed A. S.* Reduction of sulphur content of Urals crude oil prior to processing using oxidative desulphurization // *Niger. J. Basic Appl. Sci.* 2016. V. 24. N 1. P. 19–24.  
<https://doi.org/10.4314/njbas.v24i1.4>
  27. *Farshi A., Shiralizadeh P.* Super reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method // *Pet. Coal.* 2015. V. 57. N 3. P. 295–302.
  28. *Seredych M., Badosz T. J.* Investigation of the enhancing effects of sulfur and/or oxygen functional groups of nano porous carbons on adsorption of dibenzothiophene // *Carbon.* 2011. V. 49. N 4. P. 1216–1224.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.11.038>
  29. *Syntyhaki E., Karonis D.* Evaluation of oxidative desulfurization and solvent extraction of model sulfur compounds present in petroleum middle distillates with infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Anal. Lett.* 2021. V. 54. N 9. P. 1470–1495.  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1808008>
  30. *Rahimpour M. R., Jafari M., Iranshahi D.* Progress in catalytic naphtha reforming process: a review // *Appl. Energy.* 2013. V. 109. P. 79–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.080>
  31. *Jafar S. A., Nawaf A. T., Humadi J. I.* Improving the extraction of sulfur-containing compounds from fuel using surfactant material in a digital baffle reactor // *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 42. Pt. 5. P. 1777–1783.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.821>
  32. *Hauka S., Lakomaa E.-L., Suntola T.* Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts // *Stud. Surf. Catal.* 1999. V. 120. P. 715–750.  
[https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(99\)80570-9](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(99)80570-9)
  33. *Rayalu S. S., Udhoji J. S., Meshram S. U., Naidu R. R., Devotta S.* Estimation of crystallinity in flyash based zeolite A using XRD and IR spectroscopy // *Curr. Sci.* 2005. V. 89. N 12. P. 2147–2151.  
<https://neeri.csircentral.net/id/eprint/164>
  34. *Serp P., Machado B.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. Chapter 1. Carbon (Nano)materials for Catalysis. RSC Publishing, 2015. P. 1–45.  
<https://doi.org/10.1039/9781782622567-00001>
  35. *Hamad K. I., Humadi J. I., Abdulkareem H. A., Al-Salihi S., Farhan O. I.* Efficient immobilization of acids into activated carbon for high durability and

- continuous desulfurization of diesel fuel // *Energy Sci. Eng.* 2023. V. 11. N 10. P. 3662–3679.  
<https://doi.org/10.1002/ese3.1545>
36. *Shukrullah S., Naz M. Y., Mohamed N. M., Ibrahim K. A., Ghaffar A., AbdEl-Salam N. M.* Synthesis of MWCNT forests with alumina-supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by using a floating catalyst chemical vapor deposition technique // *J. Nanomater.* 2019. V. 2019. ID 4642859.  
<https://doi.org/10.1155/2019/4642859>
37. *Chinthaginjala J. K., Bitter J. H., Lefferts L.* Thin layer of carbon nano-fibers (CNFs) as catalyst support for fast mass transfer in hydrogenation of nitrite // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 383. N 1–2. P. 24–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.013>
38. *Din I. U., Shaharun M. S., Naeem A., Alotaibi M. A., Alharthi A. I., Nasir Q.* Effect of reaction conditions on the activity of novel carbon nanofiber-based Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *Comptes Rendus. Chimie.* 2020. V. 23. N 1. P. 57–61.  
<https://doi.org/10.5802/crchim.6>
39. *Borowski G.* An Overview of particle agglomeration techniques to waste utilization // *J. Ecol. Eng.* 2021, V. 22. № 9. P. 263–271.  
<https://doi.org/10.12911/22998993/141884>
40. *Belyakov A. V., Fedotov A. V., Vanchurin V. I.* Boehmite nanoparticles with different functional properties for preparing products with specific parameters // *Refract. Ind. Ceram.* 2021. V. 62. N 2. P. 145–152.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-021-00574-9>
41. *Aabid A. A., Humadi J. I., Ahmed G. S., Jarullah A. T., Ahmed M. A., Abdullah W. S.* Enhancement of desulfurization process for light gas oil using new zinc oxide loaded over alumina nanocatalyst // *Appl. Sci. Eng. Prog.* 2023. V. 16. N 3. ID 6756. 10 pp.  
<https://doi.org/10.14416/j.asep.2023.02.007>
42. *Maugé F., Gallas J.-P., Lavalley J.-C., Busca G., Ramis G., Lorenzelli V.* FT-IR and FT-FIR studies of vanadium, molybdenum and tungsten oxides supported on different carriers // *Microchim. Acta.* 1988. V. 95. P. 57–61.  
<https://doi.org/10.1007/BF01349721>
43. *Barth A.* The infrared absorption of amino acid side chains // *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 2000. V. 74. N 3–5. P. 141–173.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6107\(00\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6107(00)00021-3)
44. *Suh D. J., Park T.-J., Ihm S.-K.* Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts // *Carbon.* 1993. V. 31. N 3. P. 427–435.  
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90130-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90130-3)
45. *Kasprzyk-Hordern B.* Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 110. N 1–2. P. 19–48.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.002>
46. *Nawrocki J., Rigney M. P., McCormick A., Carr P. W.* Chemistry of zirconia and its use in chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1993. V. 657. N 2. P. 229–282.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80284-f](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80284-f)
47. *Trakarnpruk W., Rujiraworawut K.* Oxidative desulfurization of gas oil by polyoxometalates catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2009. V. 90. N 3. P. 411–414.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.11.002>
48. *Chauhan D. K., Kumar P., Painuly R., Kumar S., Jain S. L., Ganguly S. K.* Kinetics and feasibility studies of thiol oxidation using magnetically separable Mg-Al layered double hydroxide supported cobalt phthalocyanine catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 162. P. 135–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.04.003>
49. *Huang P., Luo G., Kang L., Zhu M., Dai B.* Preparation characterization and catalytic performance of HPW/aEVM catalyst on oxidative desulfurization // *RSC Adv.* 2017. V. 7. N 8. P. 4681–4687.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA26587A>
50. *Humadi J. I., Shihab M. A., Ahmed G. S., Ahmed M. A., Abdullah Z. A., Sehgal S.* Process modeling and kinetic estimation for desulfurization of diesel fuel using nano-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: original scientific paper // *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2024. V. 30. N 2. P. 151–159.  
<https://doi.org/10.2298/CICEQ230208020H>
51. *Ghorbani N., Moradi G.* Oxidative desulfurization of model and real oil samples using Mo supported on hierarchical alumina–silica: Process optimization by Box–Behnken experimental design // *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. N 11. P. 2759–2770.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.037>
- Sun H., Wang H., Zhang J.* Preparation and characterization of nickel–titanium composite xerogel catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. V. 73. N 1–2. P. 158–165.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.019>

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### ТАБЛИЦЫ

**Таблица S1.** Химические вещества и материалы, используемые в процессе приготовления катализатора и характеристики LGO

Химические вещества	Формула	Функции	Чистота, %	Поставщик
Нитрат алюминия	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	Используется для приготовления носителя катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	97	GCC
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH}$	Используется для приготовления носителя катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	20	GCC
Гидрат нитрата железа	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	Используется для приготовления активного оксида металла ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	98	Himedia
Молибдат аммиака	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_3\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$	Используется для приготовления активного оксида металла ( $\text{MoO}_3$ )	98	BDH Limited
Диэтиленгликоль	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	Используется как связующий агент для связывания ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CNF}$ )	97	BDH Limited
Этанол	$\text{CH}_2\text{OH}$	Используется как растворитель для удаления примесей путем получения ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	100	Hayaman

#### Свойства жидкого топлива (LGO) как сырья

Удельная плотность при 15,5°C	0.8343	Температура застывания, °C	<-15
Плотность, град. API	38.1	Дистилляция, °C	
Общее содержание серы, масс. %	0.7329	Начальная температура кипения	190
Вязкость при 37,8°C, сСт	3.3	Объем, дистиллированный при 10%	244
Температура вспышки, °C	70	Объем, дистиллированный при 50%	274
Цвет	0.5 = желтый	Объем, дистиллированный при 90%	324
Цетановое число	48.2	Конечная температура кипения	360

**Таблица S2.** Морфологические свойства  $\gamma$ -оксида алюминия

Температура прокалывания, °C	Площадь поверхности (SA), м <sup>2</sup> /г	Объем пор (PV), м <sup>3</sup> /г	Размер пор (PZ), нм	Объемная плотность (BD), г/см <sup>3</sup>
50	269.44	0.674	4.8644	0.808
550	315.89	0.789	5.2063	0.945
600	327.25	0.818	5.4177	0.982
650	218.45	0.546	4.8528	0.655

**Таблица S3.** Сравнительные результаты рентгеновской дифрактометрии между приготовленными и стандартными носителями  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2 $\theta$ (600°C)	Высота, cts	Межатомное расстояние, Å	2 $\theta$ (стандарт)	Высота, cts	Межатомное расстояние, Å (стандарт)
36.7423	208.41	2.44609	37.6	311	2.39
44.6274	210.34	2.03050	45.96	400	1.98
65.9133	394.00	1.41715	66.761	440	1.40

РИСУНКИ

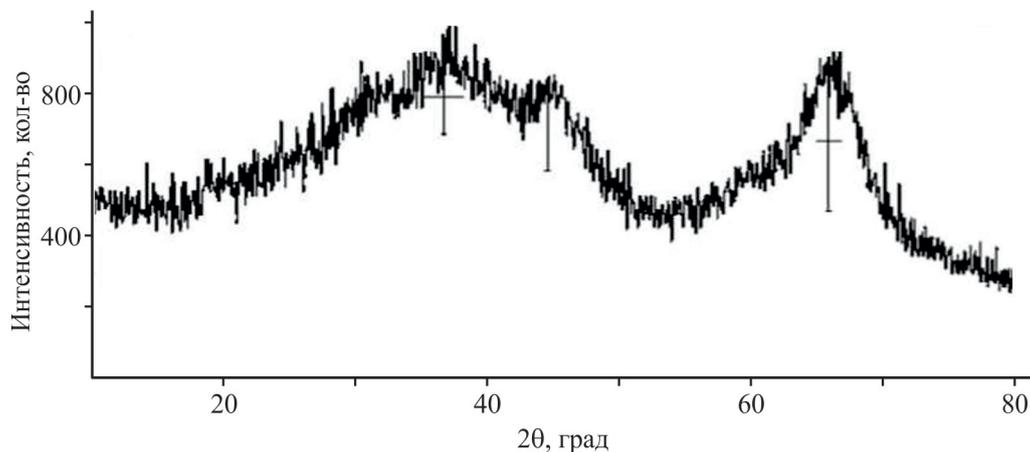


Рис. S1. Спектр рентгеновской дифрактометрии порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

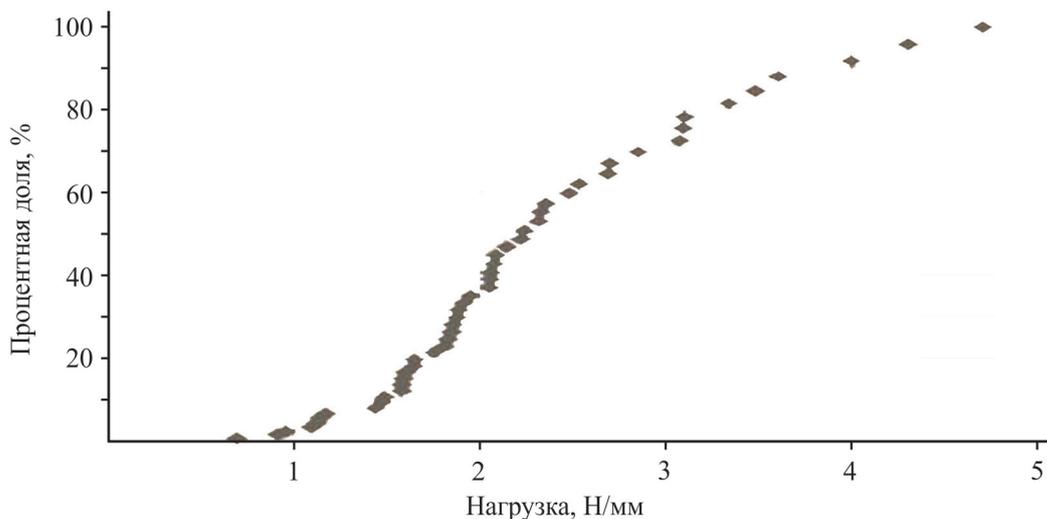


Рис. S2. Прочность на раздавливание для катализатора CAT-4 без CNF, %

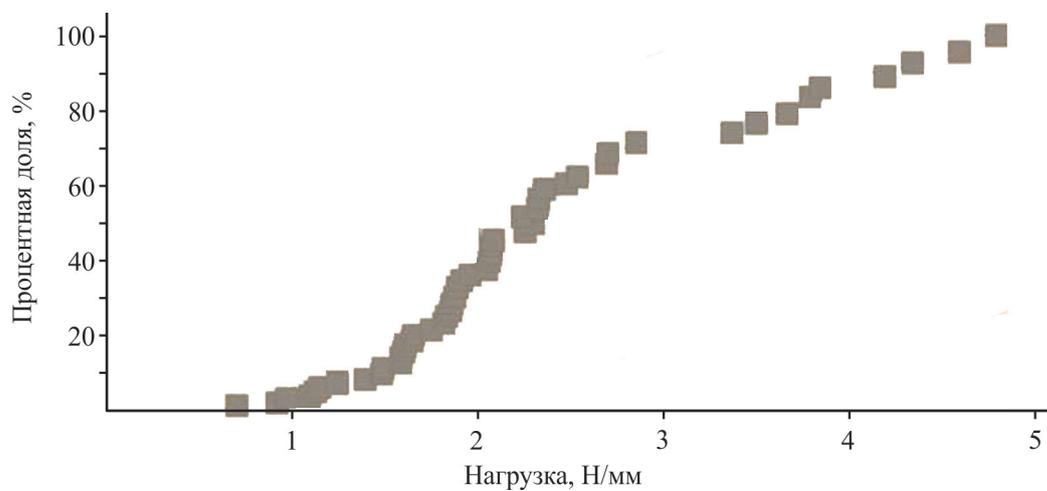


Рис. S3. Прочность на раздавливание для катализатора CAT-1 (5 % CNF), %

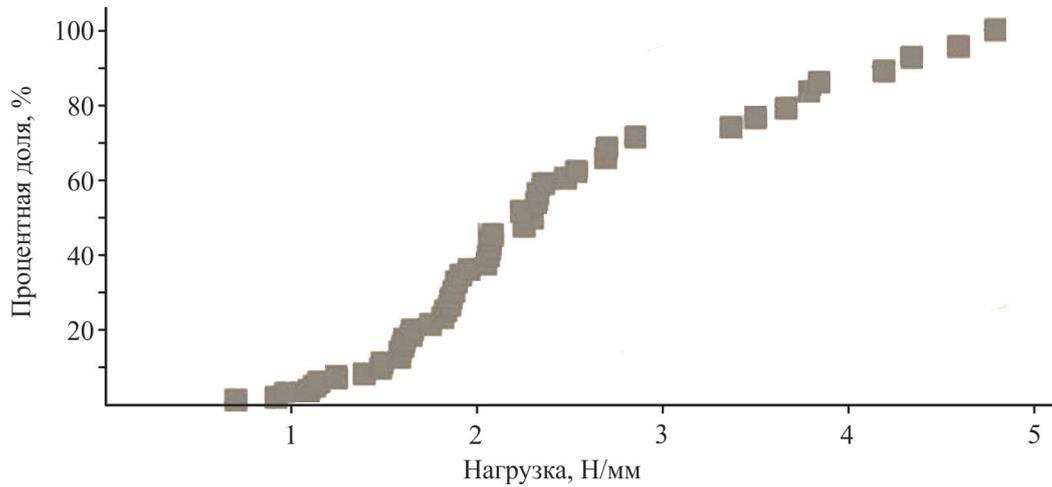


Рис. S4. Прочность на раздавливание для катализатора CAT-3 (10% CNF), %

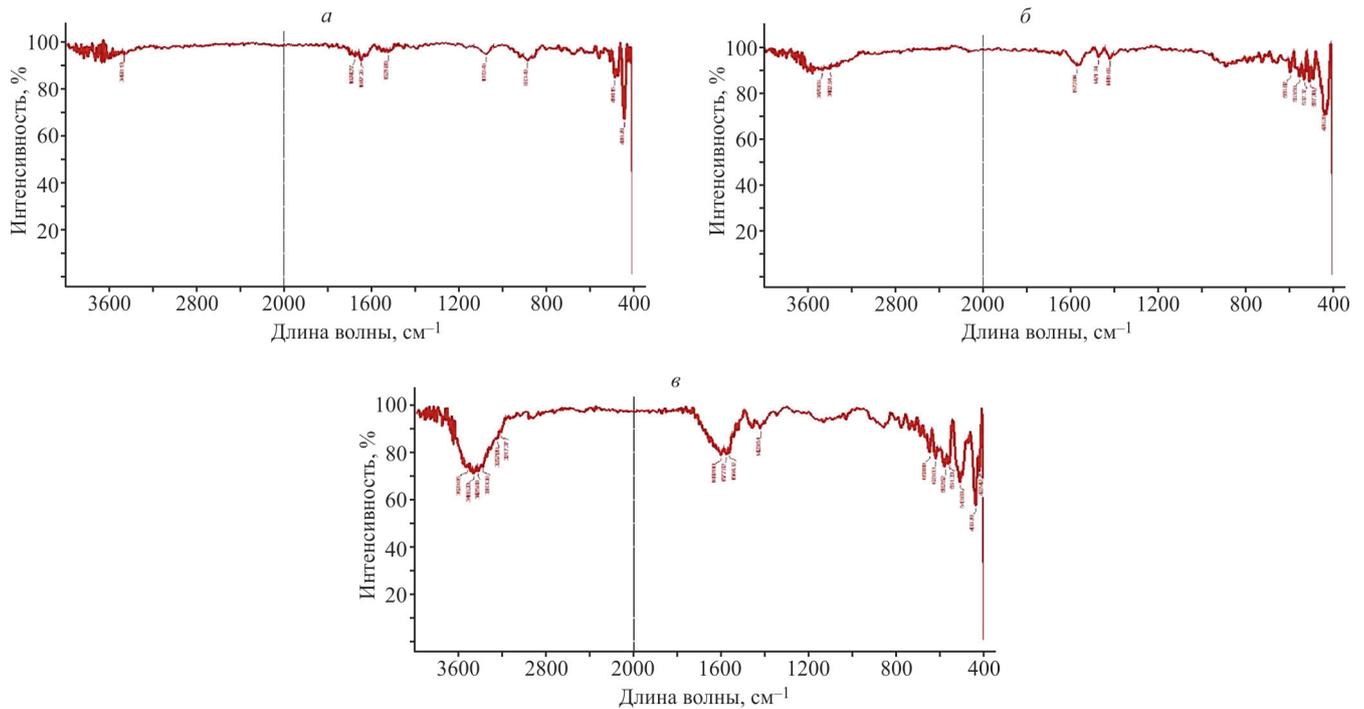


Рис. S5. ИК-спектры с Фурье-преобразованием для катализаторов CAT-1 (А), CAT-2 (В) и CAT-3 (С)

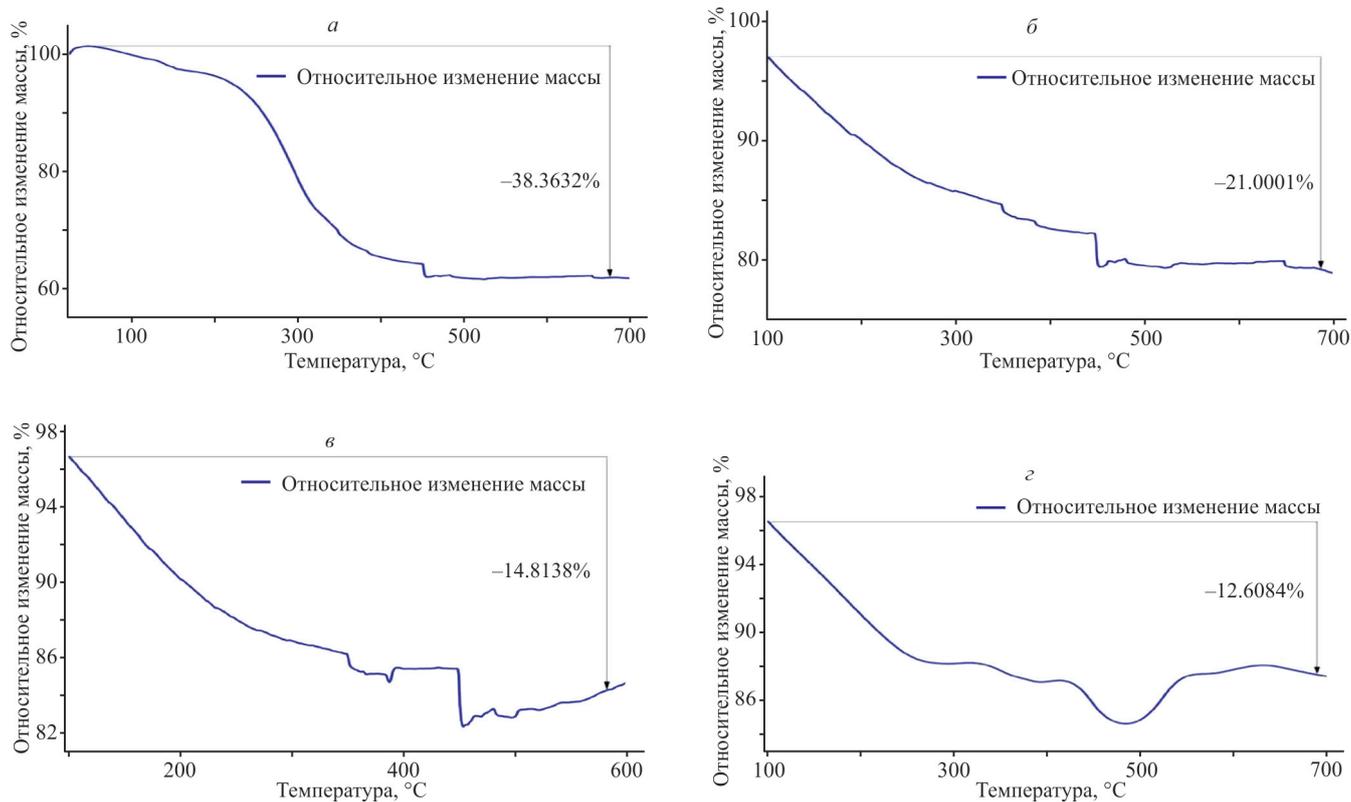


Рис. S6. Кривые TGA композитных катализаторов CAT-1 (A), CAT-2 (B), CAT-3 (C) и CAT-4 (D)