

## КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Н. С. Коботаева<sup>1,3</sup>, Т. С. Скороходова<sup>3</sup>, О. С. Андриенко<sup>2</sup>, Е. И. Маракина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Томский государственный университет»

<sup>2</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

<sup>3</sup>ФГБУН Институт химии нефти СО РАН

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

**Аннотация.** Наличие сернистых соединений в нефти и нефтепродуктах приводит к загрязнению окружающей среды за счет выбросов в атмосферу вредных веществ ( $H_2S$ ,  $SO_2$  и др.), образованных в процессах переработки нефтяного углеводородного сырья. Поэтому вопросы удаления серы из нефти и нефтепродуктов остаются весьма актуальными. Одним из перспективных методов удаления серы из углеводородного сырья является окислительное обессеривание. Процесс проводят в присутствии окислителя и катализатора. Для обеспечения экономической рентабельности процесса в качестве окислителя применяют перекись водорода или кислород воздуха. В качестве катализаторов данного процесса используют гетерогенные катализаторы, одними из которых являются соединения титана. В работе рассматривается процесс окислительного обессеривания нефти и мазута с применением в качестве окислителя перекиси водорода и композитного катализатора на основе диоксида титана. Композитный катализатор получаем нанесением наночастиц переходных металлов (Ni, Co) на титановый пигмент. Для нанесения наночастиц никеля совместно с кобальтом используем метод химического восстановления металлов из растворов их солей гипофосфитом натрия. К преимуществам данного метода относится получение дисперсного покрытия и равномерность нанесения металлов на пигмент. Для получения композитного катализатора используем титановый пигмент с содержанием фазы рутил – 95.0 %, анатаз – 4.5 % и кальцит – 0.5 % ( $TiO_2$ -2). Исследование его физико-химических свойств проводим с помощью: рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В работе оцениваем активность в процессе окислительного обессеривания углеводородного сырья (нефти, мазута) не только композитного катализатора, но и титанового пигмента, а также нанодисперсного катализатора Ni-Co. Установлено, что использование композитного катализатора весьма эффективно в процессе удаления серы из углеводородного сырья, степень удаления из нефти составляет 69.6%, из мазута – 77.9%. Данные показатели превосходят значения степени удаления серы из углеводородного сырья с применением в качестве катализаторов титанового пигмента и нанодисперсного катализатора.

**Ключевые слова:** Окислительное обессеривание, нефть, мазут, диоксид титана, композитный катализатор, нанодисперсный никель и кобальт

Нефть является одним из сырьевых источников многих ценных компонентов: углеводородные фракции (бензин, керосин, дизель, мазут и др.), металлы (ванадий и никель), гетероорганические соединения, одними из которых являются серосодержащие. Наличие сернистых соединений в нефти и нефтепродуктах приводит к загрязнению окружающей среды за счет выбросов в атмосферу продуктов сгорания топлива из двигателей и котлов, отравлению катализаторов вторичных

процессов переработки, коррозии аппаратуры [1, 2]. Поэтому вопросы удаления серы из нефти и продуктов ее переработки остаются актуальными и бурно обсуждаемыми до сих пор. Существует немало методов удаления серы из нефти и нефтепродуктов, часть из них направлена на рациональное использование природного сырья, т.е. выделение серосодержащих соединений (СС) из нефти (нефтепродуктов) без их разрушения. Выделенные серосодержащие соединения находят широкое применение во многих областях народного потребления (многофункциональных присадки,

флотационные реагенты, одоранты, лекарственные средства и т.д.) [3, 4].

Основным подходом очистки углеводородного сырья от примесей серы является использование технологии гидроочистки, наиболее развитой в настоящий момент и широко используемой в промышленности [5-7]. Применение технологии каталитической гидроочистки требует больших объемов водорода, применение высоких давлений и наличие катализаторов [8]. Это служит одной из причин поиска иных способов очистки углеводородного сырья. Альтернативными процессами обессеривания углеводородного сырья являются: защелачивание, окислительное обессеривание, экстракционные и адсорбционные методы [9]. Между тем, единого универсального метода, применимого для очистки углеводородного сырья от серы пока не существует. Одним из перспективных методов считается окислительное обессеривание [10]. Метод можно проводить при комнатной температуре или незначительном нагреве, атмосферном давлении и совмещать с другими методами очистки (экстракцией, адсорбцией), что позволяет достичь высоких значений степени обессеривания [11-14]. В этом процессе  $\text{C}\text{S}$  окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые легко удаляются обычными методами разделения, поскольку свойства окисленных продуктов существенно отличаются от свойств углеводородов, которые составляют основу нефтяных фракций [15]. При этом экономически рентабельным будет проведение процесса обессеривания нефтяного углеводородного сырья с использованием дешевых окислителей: кислорода воздуха, перекиси водорода. В качестве катализаторов процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья используют гетерогенные катализаторы [16-19], одними из которых являются соединения титана, такие как  $\text{Ti}$ -содержащие цеолиты ( $\text{TS-1}$ ,  $\text{TS-2}$ ,  $\text{Ti-beta}$ ), мезопористые  $\text{Ti}$ -содержащий катализаторы ( $\text{Ti/HMS}$ ,  $\text{Ti/MCM-41}$ ),  $\text{V}$ -содержащие молекулярные сита,  $\text{Mo}$ -содержащие молекулярные сита,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  нанесенные катализаторы [20-22]. В работе [19] процесс окисления дибензотиофена пероксидом водорода проводят в присутствии титансодержащего катализатора. Степень удаления окисленных продуктов дибензотиофена составила 90 %.

В виду того, что титановые катализаторы нашли свое применение в процессах очистки углеводородного сырья, то проведение процесса окислительного обессеривания с общедоступным катализатором на основе диоксида титана является весьма познавательным.

Цель работы – создание простого катализатора на основе диоксида титана и изучение его каталитической активности в процессе окисления сернистых соединений нефти и мазута пероксидом водорода.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При выполнении работы в качестве катализатора используем титановый пигмент с содержанием фазы рутил 95.0 %, анатаз 4.5 % и кальцит – 0.5 % ( $\text{TiO}_2$ -2). Исследование физико-химических свойств титанового пигмента проводим с помощью:

- рентгенофазового анализа (РФА), который выполняем на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Рентгенограммы получаем на медном  $\text{CuK}\alpha$  излучении по схеме Брегга-Бретано с шагом 0.03 и временем экспозиции в точке, равной 6 секунд, в угловом диапазоне  $10^\circ$ - $80^\circ$ . Расчет рентгеноаморфной доли производим при помощи стандартного программного обеспечения, поставляемого с прибором;

- инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры регистрируем на ИК-Фурье-спектрометре with FT-IR Raman module;

- просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проводим на электронном микроскопе JEM - 100 CX II JEOL.

На основе титанового пигмента получаем композит с нанесенными наночастицами переходных металлов. Для нанесения наночастиц переходных металлов (никеля совместно с кобальтом) используем метод химического восстановления металлов из растворов их солей гипофосфитом натрия. Данный метод используется достаточно широко в гальванотехнике для нанесения никеля (химическое никелирование) на компактные изделия (металлы и сплавы) [23, 24]. К преимуществам данного метода относится получение дисперсного покрытия и равномерность нанесения металла на подложку.

Приготовление композитного катализатора  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ni-Co}$  проводим согласно методики, описанной в работе [25]. Для приготовления катализатора  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ni-Co}$  серноокислый никель ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 0.03$  г) растворяем в дистиллированной воде ( $V=50$  мл), добавляем хлористого кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 0.06$  г), при перемешивании и нагревании ( $50^\circ\text{C}$ ) приливаем водный аммиак ( $V = 0.5$  мл), добавляем гипофосфит натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $m = 0.03$  г) и диоксид титана (15 г), все перемешиваем в течение 10 минут и добавляем гидроксид калия

(KOH,  $m = 0.07$  г), затем полученный раствор нагреваем до температуры  $90^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях начинается процесс формирования мелкодисперсных частиц никеля и кобальта, которые осаждаются на диоксид титана. После окончания реакции отфильтровываем осадок (диоксид титана с нанесенным никелем и кобальтом) и сушим его при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов.

Также тестируем в процессе окислительного обессеривания углеводородного сырья при тех же условиях процесса каталитическую систему наночастицы никеля и кобальта при соотношении 1:1, полученную электрическим взрывом металлов в атмосфере аргона [26].

Для проведения процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья (мазута, нефти) в химическую емкость объемом 500 мл (колба коническая со шлифом, переходом типа П2П и пробкой под шлиф), снабженную магнитным элементом, термометром, загружаем навеску углеводородного сырья (10 г) и нагреваем на магнитной мешалке с нагревом (MSH-300) при перемешивании до температуры  $50^{\circ}\text{C}$ . После достижения требуемой температуры добавляем навеску катализатора, все тщательно перемешиваем. Количество добавляемого пигмента диоксида титана составляет 1%, композитного катализатора – 10-100 мг (0.1-1%), каталитической системы наночастицы никель-кобальт – 1%. Затем приливаем водный раствор пероксида водорода (15% - ный для нефти и 30% - для мазута), соотношение серы сырья к окислителю составляло 1:2. Продолжительность процесса окисления составляет 60-180 минут. При проведении процесса обессеривания нефти температуру процесса поднимаем до  $95^{\circ}\text{C}$ . По окончании процесса окисления проводим экстракцию при температуре  $35-40^{\circ}\text{C}$ , кратности экстрагента к сырью равное 2:1. Экстракцию проводим выдерживанием реакционной смеси под слоем экстрагента при заданной температуре в течение 60 минут. В качестве экстрагента используем водный ацетонитрил, содержание воды 10% об. После экстракции разделяем фазы: экстракт – окисленные серосодержащие продукты и рафинат – обессеренное сырье. Содержание общей серы в исходном сырье и очищенных продуктах определяем методом сжигания в лампе ГОСТ 19121-73. Степень обессеривания определяем как отношение разности начального и конечного содержания серы (после очистки) в сырье к начальному содержанию серы, выраженное в процентах (т.е. умноженное на 100%).

При экстракции используем ацетонитрил марки «ХЧ» ТУ 2636-092-44493179-04 (производитель АО «ЭКОС-1», Россия, г. Москва). Для окисления применяем водный раствор перекиси водорода, с массовой долей 30%, марки «ОСЧ» (производитель ООО «Югтехком», Россия, г. Краснодар). 15%-ный раствор перекиси получаем из указанного водного раствора перекиси водорода (с массовой долей 30%) двукратным разбавлением.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1 представлен КР спектр титанового пигмента  $\text{TiO}_2$ -2. Полученный спектр характерен для структуры рутил. Рутил имеет 4 колебательные моды, охарактеризованные в работе [27]. Для образца  $\text{TiO}_2$ -2 зафиксированы полосы высокой интенсивности при  $227, 441, 609\text{ см}^{-1}$ , полоса низкой интенсивности при  $147\text{ см}^{-1}$  (рисунок 1) и полоса в области частот  $1065\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к симметричным валентным колебаниям связи O–C–O в карбонате кальция. Более высокая интенсивность полосы на частоте  $145\text{ см}^{-1}$  может указывать на присутствие в образце  $\text{TiO}_2$ -2 фазы анатаз.

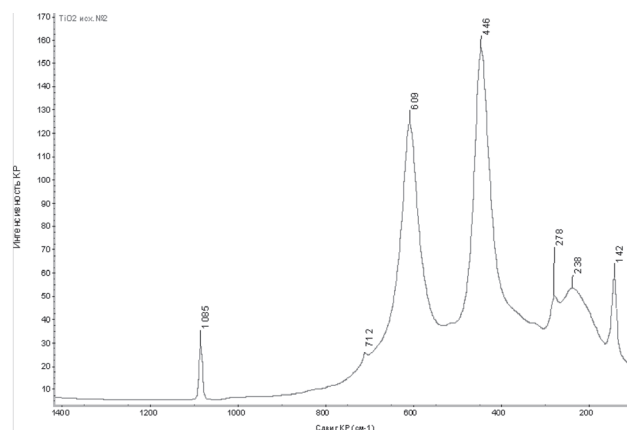


Рис. 1. КР - спектр титанового пигмента  $\text{TiO}_2$ -2

Рентгенограммы (рисунок 2) показывают, что образец  $\text{TiO}_2$ -2 (кристалличность – 78.2 %) содержит три фазы: рутил, анатаз и кальцит (в соотношении 88:10:2 %, соответственно).

Размер и форма кристаллов титанового пигмента приведена на фотографии (рисунок 3). Согласно фотографии кристаллы титанового пигмента имеют форму параллелепипеда с размерами в пределах 250 нм на 400-500 нм.

Результаты проведения процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья (мазут, нефть) с использованием диоксида титана, композита на его основе и каталитической системы наночастицы никель-кобальт представлены в таблицах 1-3.

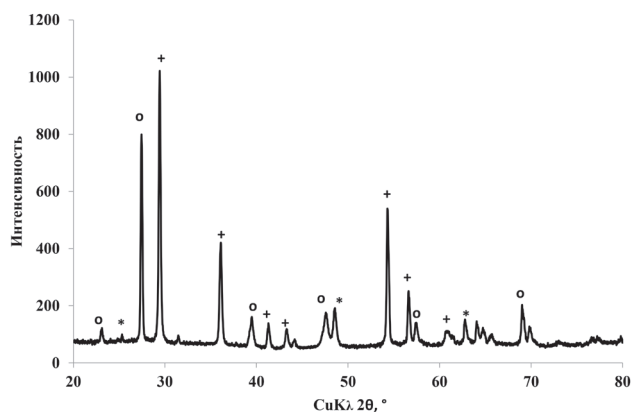


Рис. 2. Рентгенограмма титанового пигмента ( $\text{TiO}_2$ -2). Обозначения: \* - кальцит; + - рутил; o - анатаз

Из анализа приведенных данных (таблицы 1, 2) видно, что применение диоксида титана с нанесенной активной фазой (нанодисперсные никель-кобальт) в качестве катализатора сокращает продолжительность процесса окислительного обессеривания мазута в три раза, со 180 минут до 60 минут.

Количество пигмента диоксида титана (1%) в реакционной системе приводит к соизмеримым значениям остаточного содержания серы в сырье с композитным катализатором: 0.26% масс. ( $\text{Kt} - \text{TiO}_2$ ,  $m=1\%$ ) и 0.23% масс. ( $\text{Kt} - \text{Ni-Co-TiO}_2$ ,  $m=0.1\%$ ). При обессеривании нефти наблюдается не только сокращение продолжительности процесса, но и увеличение степени удаления серы, остаточное содержание серы в сырье составляет 0.62% масс. при количестве композитного катализатора 100 мг (1%). При использовании пигмента диок-

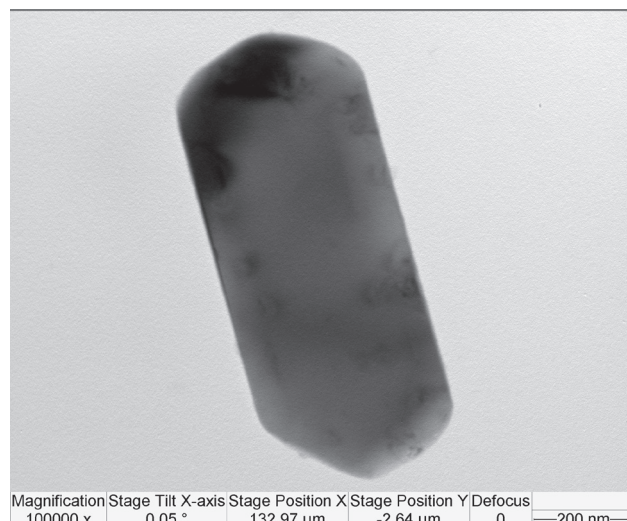


Рис. 3. Фотография титанового пигмента  $\text{TiO}_2$ -2 диоксида титана в том же количестве достичь сопоставимого значения остаточного содержания серы не удается.

Проведение процесса окислительного обессеривания мазута и нефти в присутствии каталитической системы нанодисперсные никель-кобальт позволило обессерить сырье лишь на 30 и 35%, соответственно (таблица 3).

Таким образом, исходя из полученных данных, синтезированный композитный катализатор  $\text{Ni-Co-TiO}_2$  превосходит по каталитическим свойствам диоксид титана и каталитическую систему нанодисперсные  $\text{Ni-Co}$ , т.е. в отдельности диоксид титана, нанодисперсная система  $\text{Ni-Co}$  малоактивны в процессе окислительного обессеривания углеводородного сырья.

Таблица 1.

Результаты окислительного обессеривания углеводородного сырья с применением диоксида титана

Параметры процесса	Количество катализатора	Мазут ( $S_0 = 1.04\%$ масс.)	Нефть ( $S_0 = 1.94\%$ масс.)
		S, % масс.	S, % масс.
T = 50 °C, $\tau = 180$ мин	1 %	0.26	1.02
T = 50 °C, $\tau = 120$ мин	1 %	0.46	1.52
T = 50 °C, $\tau = 60$ мин	1 %	0.68	1.88
T = 95 °C, $\tau = 60$ мин	1 %	-	1.90

$S_0$  – общее содержание серы в исходном сырье,  
S – общее содержание серы в очищенном сырье

Таблица 2.

Результаты окислительного обессеривания углеводородного сырья с применением композитного катализатора на основе диоксида титана ( $\text{Ni-Co-TiO}_2$ )

Параметры процесса	Количество катализатора, мг	Мазут ( $S_0 = 1.04\%$ масс.)	Нефть ( $S_0 = 1.94\%$ масс.)
		S, % масс.	S, % масс.
Для мазута: T = 50 °C, $\tau = 60$ мин.	10	0.23	0.91
	20	0.23	0.66
	50	0.23	0.76
Для нефти: T = 95 °C, $\tau = 60$ мин	75	0.23	0.59
	100 (1%)	0.23	0.62

$S_0$  – общее содержание серы в исходном сырье, S – общее содержание серы в очищенном сырье



Результаты окислительного обессеривания углеводородного сырья с применением каталитической системы наночастицы Ni-Co

Параметры процесса	Количество катализатора, мг	Мазут ( $S_0 = 1.04\%$ масс.)	Мазут	Нефть ( $S_0 = 1.94\%$ масс.)	Нефть
		S, %масс.	X, %	S, %масс.	X, %
Для мазута: T = 50 °C, τ = 60 мин. Для нефти: T = 95 °C, τ = 60 мин	100 (1%)	0.73	30	1.26	35
$S_0$ – общее содержание серы в исходном сырье, S – общее содержание серы в очищенном сырье, X – степень обессеривания.					

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья (нефть, мазут) в присутствии катализаторов: диоксида титана, композита Ni-Co-TiO<sub>2</sub> и системы нанодисперсные Ni-Co установлено, что катализатор Ni-Co-TiO<sub>2</sub> обладает высокой селективностью и является весьма активным. Удалось сократить время проведения процесса в три раза и значительно снизить содержания общей серы в исследованном сырье (нефти, мазуте). Степень обессеривания нефти и мазута составляет 69.6% и 77.9 %, соответственно, при количестве композитного катализатора 75 мг. Полученные результаты указывают на перспективность применения простого, общедоступного композитного катализатора на основе диоксида титана для получения очищенных продуктов (нефти и мазута) в процессе окислительного обессеривания углеводородного сырья с применением перекиси водорода в качестве окислителя.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривцов Е.Б. Автореферат дис. канд. хим. наук, Томск, 2011, 24 с.
2. Гриднева Е.С. Автореферат дис. канд. техн. наук, Москва, 2010, 28 с.
3. Сангалов Ю.А., Дмитриев Ю.К., Маталинов В.И., Лакеев С.Н., Майданова И.О., Карчевский С.Г. // Вестник Башкирского университета. 2004. № 2. С. 31-34.
4. Фомин А.Ю., Хозин В.Г. // Строительные материалы. 2009. № 11. С. 20-22.
5. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа, Гилем, 2002. 669 с.
6. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологические и экологические аспекты. Москва, Техника, 2001, 384 с.
7. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. // Химия и технол. топлив и масел. 2005. № 4. С. 42-43.
8. De Filippis P., Scarsella M. // Energy & Fuels. 2003. Vol. 17. No.6, pp. 1452-1455.

9. Папина Е.Н., Майданцев С.А., Собчинский А.И. //Электронный научно-практический журнал «Молодежный научный вестник» ноябрь 2017, технические науки

10. Тараканова А.В., Анисимов А.В. // Российский химический журнал. 2008. № 4. С. 32-40.

11. Ma X., Zhou A., Song C. // Catalysis Today. 2007. Vol. 123. No. 1-4, pp. 276-284.

12. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б.// Известия Томского политехнического университета. 2011. В. 319. № 3. С. 116-120.

13. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N. // Energy & Fuels. 2000. Vol. 14. No. 6, pp. 1232-1239.

14. Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z. // Energy & Fuels. 2005. Vol. 19. No. 2, pp. 447-452.

15. Саматов Р.Р. Дисс. канд. хим. наук. Уфа, 2007, 137 с.

16. Dehkordi A.M., Sobati M.A., Nazem M.A. // Chin. J. Chem. Eng. 2009. Vol. 17. No. 5, pp. 869-874.

17. Anisimov A.V., Fedorova E.V., Lesnugin A.Z. // Catal. Today. 2003. Vol. 78, pp. 319-325.

18. Fam V.T., Tarakanova A.V., Kostyucheno O.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. Vol. 42. No. 5, pp. 636-642.

19. Wang Y., Li G., Wang X.S., Jin C.Z. //Energy Fuels. 2007. Vol. 21. No.3, pp. 1415-1419.

20. Shiraiishi Y., Naito T., Hirai T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. No. 24, pp. 6034-6039.

21. Garcia-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A. // Appl. Catal. A- Gen. 2006. Vol. 305. No.1, pp. 15-20.

22. Hulea V., Maciucă A.-L., Cojocariu A.-M., Ciocan C.-E. // Comptes Rendus Chimie. 2009. Vol. 12. No. 6-7, pp. 723-730.

23. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. Москва, Машиностроение, 1975, 312 с.

24. Петрова Т.П. // Соросовский образовательный журнал. 2011. Т.6. № 11. С. 57-62.

25. Угрюмов А.И. Патент РФ, № 2373294, 2009.

26. Первииков А.В. Дисс. канд. тех. наук. Томск, 2018, 128 с.

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН  
Коботаева Н. С., доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
E-mail: nat@ipc.tsc.ru

Скорородова Т. С., кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

ФГБУН Институт оптики и атмосферы им.  
В.Е. Зуева СО РАН  
Андренко О. С., кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
E-mail: aos@iao.ru

ФГФФУ ВО «Научный исследовательский  
Томский государственный университет» (ТГУ)  
\*Маракина Е. И., кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник,  
E-mail: vioes@mail.ru

27. Balachandran U., Eror N.G. //J. Solid State Chem. 1982. Vol. 42, pp. 276-282.

Institute of petroleum chemistry SB RAS  
Kobotaeva N. S., PhD., DSci., старший науч-  
ный сотрудник, доктор химических наук  
E-mail: nat@ipc.tsc.ru

Skorokhodova T. S., PhD., senior researcher;

V. E. Zuev Institute of optics and atmosphere SB  
RAS  
Andrienko O. S., PhD., senior researcher  
E-mail: aos@iao.ru

Scientific research Tomsk State University  
\* Markina E. I., PhD., senior researcher  
E-mail: vioes@mail.ru

## CATALYST ON THE BASIS OF TITANIUM DIOXIDE IN THE PROCESS OF DESULFURIZATION OF HYDROCARBON RAW MATERIALS

N. S. Kobotaeva<sup>1,3</sup>, T. S. Skorokhodova<sup>3</sup>, O. S. Andrienko<sup>2</sup>, E. I. Marakina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk State University

<sup>2</sup> Institute of Atmospheric Optics, V.E. Zuev SB RAS

<sup>3</sup> Institute of Petroleum Chemistry SB RAS

**Abstract.** The presence of sulfur compounds in oil and petroleum products leads to environmental pollution due to harmful substances emissions (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, etc.) into the atmosphere formed in the processing of petroleum hydrocarbons. Therefore, the issues of removing sulfur from oil and petroleum products remain very relevant. One of the most promising methods for removing sulfur from hydrocarbon raw materials is oxidative desulfurization. The process is carried out in the presence of an oxidizer and a catalyst. A hydrogen peroxide or air oxygen is used as an oxidizer to ensure the economic profitability of the process. Heterogeneous catalysts are used as catalysts for this process, one of which is titanium compounds. The paper considers the process of oxidative desulfurization of oil and fuel oil with the use of hydrogen peroxide as an oxidizer and a composite catalyst based on titanium dioxide. The composite catalyst is obtained by applying nanoparticles of transition metals (Ni, Co) on a titanium pigment. To apply nickel nanoparticles together with cobalt, we use the method of chemical reduction of metals from solutions of their salts with sodium hypophosphite. The advantages of this method include obtaining a dispersed coating and uniform application of metals to the pigment. We use a titanium pigment with a rutile phase content of 95.0 %, anatase – 4.5%, and calcite – 0.5 % (TiO<sub>2</sub>-2) to obtain a composite catalyst. The study of its physical and chemical properties is carried out using: X-ray phase analysis, infrared spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy. In this paper, we evaluate the activity of not only a composite catalyst, but also a titanium pigment, as well as a nanodispersed Ni-Co catalyst in the process of oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials (oil, fuel oil). It is established that the use of a composite catalyst is very effective in the process of removing sulfur from hydrocarbon raw materials. The degree of removal from oil is 69.6%, from fuel oil – 77.9%. These

values exceed the values of the degree of sulfur removal from the hydrocarbon feedstock using titanium pigment and a nanodispersed Ni-Co as catalysts.

**Keyword:** Oxidative desulfurization, oil, fuel oil, titanium dioxide, composite catalyst, nanodisperse nickel and cobalt

## REFERENCES

1. Krivtsov E. B. Abstract of the dis. cand. chem. nauk, Tomsk, 2011, 24 p.
2. Gridneva E. S. Abstract of the dis. cand. tech. nauk, Moscow, 2010, 28 p.
3. Sangalo Y. A., Dmitriev Yu. K., Matalino V. I., et al., Bulletin of the Bashkir University. 2004. No. 2. pp. 31-34.
4. Fomin A. Yu., Khozin V. G., Construction materials. 2009. No. 11. pp. 20-22.
5. Akhmetov S. A. Technology of deep processing of oil and gas. Ufa, Gilem, 2002, 669 p.
6. Kaminsky E. F., Khavkin V. A. Deep oil refining: technological and environmental aspects. Moscow, Technika, 2001, 384 p.
7. Sharipov A. Kh., Nigmatullin V. R., Chemistry and technol. fuels and oils, 2005, No. 4, pp. 42-43.
8. De Filippis P., Scarsella M., Energy & Fuels, 2003, Vol. 17, No.6, pp. 1452-1455. <https://doi.org/10.1021/ef0202539>
9. Papina E. N., Maydantsev S. A., Sobchinsky A. I., Electronic scientific and practical journal "Youth scientific Bulletin", November 2017, technical sciences
10. Tarakanova A.V., Anisimov A.V. , Russian chemical journal, 2008, No. 4, pp. 32-40.
11. Ma X., Zhou A., Song C. , Catalysis Today, 2007, Vol. 123, No. 1-4, pp. 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.036>
12. Krivtsova K. B., Krivtsov E. B., Proceedings of the Tomsk Polytechnic University. 2011, Vol. 319, No. 3, pp. 116-120.
13. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Energy & Fuels, 2000, Vol. 14, No. 6, pp. 1232-1239. <https://doi.org/10.1021/ef000096i>
14. Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z. , Energy & Fuels, 2005, Vol. 19, No. 2, pp. 447-452. <https://doi.org/10.1021/ef049760b>
15. Samatov R. R. Diss. cand. chem. nauk. Ufa, 2007, 137 p.
16. Dehkordi A.M., Sobati M.A., Nazem M.A. , Chin. J. Chem. Eng. (Chin. J. Chem. Eng.), 2009, Vol. 17, No. 5, pp. 869-874. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60289-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60289-X)
17. Anisimov A.V., Fedorova E.V., Lesnugin A.Z., Catal. Today, 2003, Vol. 78, pp. 319-325. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00311-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00311-5)
18. Fam V.T., Tarakanova A.V., Kostyuchenko O.V. Theor. Found. Chem. Eng., 2008, Vol. 42, No. 5, pp. 636-642. <https://doi.org/10.1134/S0040579508050266>
19. Wang Y., Li G., Wang X.S., Jin C.Z., Energy Fuels, 2007, Vol. 21, No.3, pp. 1415-1419. <https://doi.org/10.1021/ef070006a>
20. Shiraishi Y., Naito T., Hirai T., Ind. Eng. Chem. Res, 2003, Vol. 42, No. 24, pp. 6034-6039. <https://doi.org/10.1021/ie030328b>
21. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., et al., Appl. Catal. A-Gen, 2006, Vol. 305, No.1, pp. 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.027>
22. Hulea V., Maciucă A.-L., Cojocariu A.-M., Ciocan C.-E. Comptes Rendus Chimie, 2009, Vol. 12, No. 6-7, pp. 723-730. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.06.023>
23. Vasenkov S. A. Chemical and electrochemical methods of deposition of coatings. Moscow, Mashinostroenie, 1975, 312 p.
24. Petrova T. P., Soros educational journal, 2011, Vol. 6, No. 11, pp. 57-62.
25. Ugryumov A. I. Patent RF, no. 2373294, 2009.
26. Pervikov A.V. Diss. cand. tech. nauk. Tomsk, 2018, 128 p.
27. Balachandran U., Erer N.G. J. Solid State Chem, 1982, Vol. 42, pp. 276-282. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)