

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Акопян Аргам Виликович

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ
ОБЕССЕРИВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
Анисимов Александр Владимирович

Москва – 2022

Оглавление

Список сокращений	4
Введение.....	7
Глава 1. Обзор литературы.....	18
1.1 Безводородные методы сероочистки	19
1.2 Окислительное обессеривание. Основы метода	21
1.3 Каталитические системы для пероксидного окислительного обессеривания.....	26
1.3.1 Жидкофазные каталитические системы	26
1.3.2 Гетерогенные каталитические системы	36
1.4 Каталитические системы для аэробного окислительного обессеривания.....	51
Глава 2. Экспериментальная часть.....	66
2.1 Методики приготовления катализаторов	66
2.2 Физико-химические исследования катализаторов	82
2.3 Методики проведения каталитических экспериментов.....	87
Глава 3. Основные результаты и их обсуждение.....	94
3.1. Каталитические системы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода.....	94
3.1.1 Каталитические системы, содержащие соединения переходных металлов.....	96
3.1.2 Каталитические системы с Бренстедовскими кислотными центрами.....	165
3.1.3 Комбинированные каталитические системы с двумя типами активных центров.....	176

3.2. Каталитические системы для окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха	238
3.2.1 Применение полиоксометаллатов в качестве катализаторов аэробного окисления сероорганических соединений.....	241
3.2.2 Имобилизованные полиоксометаллаты в качестве катализаторов аэробного окисления сероорганических соединений	252
3.2.3 Применение карбида вольфрама в качестве катализатора аэробного окисления сероорганических соединений.....	267
3.3. Окислительное обессеривание реальных образцов углеводородного сырья.....	284
3.3.1. Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций	285
3.3.2 Окислительное обессеривание вакуумного газойля	320
3.3.3 Окислительное обессеривание сырой нефти	328
3.4. Исследование путей утилизации продуктов окисления – сульфоксидов и сульфонов	338
3.4.1 Десульфонилирование с использованием катализаторов....	340
3.4.2 Биоконверсия сульфонов	352
Выводы.....	356
Заключение	359
Благодарности	361
Список литературы	362

Список сокращений

- ВА – борная кислота
- ВН – модель Барретта–Джойнера–Халенды
- ESI-MS – electrospray ionization mass spectrometry (масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением)
- НА – hydroxyapatite (гидроксиапатит)
- IL – ionic liquid (ионная жидкость)
- MCM – mobil composition of matter
- MOF – metal-organic framework (металлоорганический каркас)
- PAF – porous aromatic frameworks (пористые ароматические каркасы)
- POM – polyoxometalate (полиоксометаллат)
- RDBE – ring double bond equivalents (степень ненасыщенности)
- PEG – полиэтиленгликоль
- RSCI – Russian science citation index (Российский индекс научного цитирования)
- SBA – Santa Barbara amorphous
- TEM – transmission electron microscopy (просвечивающая электронная микроскопия)
- TEM EDX – transmission electron microscopy energy-dispersive X-ray spectroscopy (просвечивающая электронная микроскопия энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия)
- TOF – turnover frequency
- TS – titanium silicalite (силикалит титана)
- XPS – X-ray photoelectron spectroscopy (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)
- ZSM – zeolite socony Mobil
- АИ – анаэробный ил
- АТФ – аденозинтрифосфат
- АСКГ – активированный силикагель крупнопористый гранулированный
- АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия
- БТ - бензотиофен
- БЭТ (ВЕТ) – метод Брунауэра–Эммета–Теллера
- ВГ – вакуумный газойль
- ГА – гидроксиапатит
- ГБФ – гидроксифенил
- ГБФС – гидроксифенил сульфат
- ГМА – гептамолибдат аммония

ГНТ – галлузитовые нанотрубки
ГОСТ – государственный стандарт
ГПК – гетерополикислота
ГХ – газовая хроматография
ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия
ДБТ – дибензотиофен
ДБТО – сульфоксид дибензотиофена
ДБТО₂ (ДБТС) – сульфон дибензотиофена
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – диметилформамид
ИЖ – ионная жидкость
ИК – инфракрасная спектроскопия
МеБТ – метилбензотиофен
МеДБТ (МДБТ) – 4-метилдибензотиофен
Ме₂ДБТ (ДМДБТ) – 4,6-диметилдибензотиофен
МНПЗ – Московский нефтеперерабатывающий завод
МОК – металлоорганические каркасы
НГО ВГ – негидроочищенный вакуумный газойль
НК – никотиновая кислота
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
ПА – полиакрилонитрил
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПАК – пористые ароматические каркасы
ПВС – поливиниловый спирт
ПОМ – полиоксометаллат
ПС – винилсульфонат
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РФА – рентгенофлуоресцентный анализ
РФЭС (РФС) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТБАБ – тетрабутиламмония бромид
ТГА-ДСК – термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией
ТГФ – тетрагидрофуран
ТЭОС – тетраэтоксисилан

ТПД – термопрограммируемая десорбция

УФ – ультрафиолетовое излучение

ЦТМАБ – цетилтриметиламмоний бромид

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Введение

Актуальность темы исследования. Развитие экономики в настоящее время сопряжено с ростом потребления энергоресурсов, основу которых составляют ископаемые топлива: нефть, природный газ, каменный уголь, горючие сланцы. Возрастание объемов добычи ископаемого углеводородного сырья ведет к истощению имеющихся запасов, которое может быть компенсировано освоением новых трудноизвлекаемых месторождений, а также вовлечением в переработку тяжелых высокосернистых нефтей. За последние десятилетия особенно наглядно прослеживается тенденция к ухудшению качества добываемой нефти, одним из ключевых показателей которой является содержание серы. При этом одновременно повсеместно ужесточаются экологические требования по содержанию серы в моторных топливах и других нефтепродуктах. Обе эти тенденции – ухудшение качества сырья в сочетании с ужесточением требований к получаемым продуктам создают значительную нагрузку на существующие процессы нефтепереработки, в частности, на процесс гидроочистки.

Указанные тенденции обуславливают возросший интерес к альтернативным, менее капиталоемким и энергозатратным, безводородным способам снижения содержания серы в углеводородном сырье. Среди указанных способов следует отметить: адсорбционную и экстракционную сероочистку, биодесульфуризацию и окислительное обессеривание. При этом только последний метод позволяет снижать содержание серы в очищаемом сырье до ультранизких значений, сопоставимых с результатами, получаемыми при гидроочистке.

Метод окислительного обессеривания представляет собой двухстадийный процесс, на первой стадии которого сероорганические субстраты, содержащиеся в углеводородном сырье, окисляются до соответствующих сульфоксидов и сульфонов. Указанные продукты окисления обладают высокой полярностью и на второй стадии отделяются от углеводородной среды методами экстракции, адсорбции, ректификации, либо

путем разложения сульфонов с выделением газообразного диоксида серы. Преимуществами окислительного обессеривания являются мягкие условия проведения процесса (температура до 150°C, атмосферное давление), возможность снижения содержания серы в сырье до ультранизких значений, а также универсальность, что позволяет применять данный метод для очистки широкого спектра как нефтепродуктов, так и сырой нефти. Ключевым элементом в процессе окислительного обессеривания является катализатор окисления серосодержащих соединений до сульфоксидов и сульфонов. Именно от активности и селективности катализатора, возможности его повторного использования, простоты синтеза зависят все основные аспекты процесса окислительного обессеривания: технологическое оформление, экономическая эффективность, остаточное содержание серы в сырье и продуктах переработки, протекание побочных процессов, обуславливающее их влияние на качество очищаемой фракции и на потери при очистке. Известные в литературе катализаторы в большинстве своем позволяют достигать высокой конверсии наиболее трудноокисляемых сернистых соединений нефтяных фракций и сырой нефти – производных бензотиофена и дибензотиофена – за длительный период окисления (> 1 ч), при этом значительная часть из известных катализаторов испытывалась лишь на модельных смесях серосодержащих соединений в нормальных алканах, где отсутствуют проблемы побочных процессов окисления таких углеводородных компонентов, как нафтены, алкилароматические соединения. Следует отметить отсутствие к настоящему времени систематических исследований по разработке высокоэффективных каталитических систем для процесса окислительного обессеривания с последующим их применением как на модельных смесях, так и для сероочистки реального углеводородного сырья, что в свою очередь указывает на актуальность выбранной темы работы.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время в научной литературе фиксируется рост интереса к процессу окислительного обессеривания. Так, за последние 20 лет количество публикуемых в год статей

по тематике окислительного обессеривания увеличилось почти в 10 раз. Как правило, в качестве катализаторов используются соединения переходных металлов, таких как молибден, вольфрам или ванадий, либо кислоты Бренстеда, способные к образованию активных надкислот. В качестве окислителей преимущественно используются пероксид водорода, алкилпероксиды, молекулярный кислород, а также кислород воздуха. При этом в подавляющем большинстве работ в качестве объекта исследования (сырья) применяют модельные смеси, содержащие в качестве субстрата дибензотиофен. Вопрос возможности использования и эффективности таких катализаторов, проявляющих активность в окислении модельных субстратов, для окислительного обессеривания реальных нефтепродуктов остается открытым. А отсутствие промышленно реализованного процесса окислительного обессеривания свидетельствует об отсутствии на сегодняшний день каталитических систем, удовлетворяющих всем требованиям по эффективности, селективности, сроку службы. Проведение систематических исследований по синтезу катализаторов окисления серосодержащих субстратов, изучению их свойств как на модельных смесях, так в очистке реальных образцов углеводородного сырья в сочетании с детальным анализом влияния процесса сероочистки на качество получаемого сырья позволит создать научные основы, необходимые для дальнейшего развития и масштабирования процесса окислительного обессеривания.

Цели и задачи диссертационной работы. Целью работы является создание научных основ процесса окислительного обессеривания путем синтеза новых эффективных катализаторов и исследования закономерностей превращения серосодержащих субстратов в составе модельных смесей и реальных образцов углеводородного сырья.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Синтез и сравнительный анализ жидкофазных и гетерогенных катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода с учетом типа носителя, его текстурных, гидрофобных и

кислотных свойств, а также с учетом природы активной фазы и подходов к ее иммобилизации.

2. Синтез и сравнительный анализ катализаторов окисления серосодержащих субстратов кислородом воздуха с учетом типа активной фазы, а также способов ее иммобилизации на поверхности носителя.
3. Исследование закономерностей окисления серосодержащих субстратов в составе модельных смесей в присутствии синтезированных катализаторов с учетом условий проведения процесса (тип окислителя, температура, время реакции, соотношения реагирующих веществ) с получением композиции, обладающей высокой каталитической активностью и длительным сроком службы.
4. Исследование закономерностей процесса окислительного обессеривания реальных образцов углеводородного сырья (светлые нефтяные фракции, вакуумный газойль, сырая нефть) в присутствии синтезированных катализаторов. Определение условий проведения процесса, позволяющих достигать минимального остаточного содержания серы в каждом конкретном сырье.
5. Разработка подходов к утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов с использованием методов каталитического десульфонилирования и биоконверсии.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования рассматриваются катализаторы пероксидного и аэробного окислительного обессеривания углеводородного сырья на основе соединений переходных металлов. Предметом проведенных исследований является процесс окислительного обессеривания модельных смесей и углеводородного сырья с использованием полученных катализаторов.

Научная новизна работы заключается в создании научных основ процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья с использованием новых катализаторов, содержащих соединения переходных металлов, и определяется совокупностью следующих результатов:

1. Предложены новые подходы к синтезу катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода, учитывающие влияние типа носителя, его текстурных, гидрофобных и кислотных свойств, а также учитывающие влияние природы активной фазы и способа ее иммобилизации. Обнаружено, что придание гидрофобных свойств катализатору позволяет увеличить срок его службы за счет минимизации адсорбции продуктов окисления. Показано, что повышение кислотности катализатора способствует повышению его эффективности.
2. Разработаны комбинированные каталитические системы на основе ионных жидкостей, сочетающие в своем составе два типа активных центра – соединений молибдена и кислот Бренстеда. Впервые показано, что сочетание никотиновой кислоты, иммобилизованной на поверхности SBA-15 с остатком фосфорномолибденовой кислоты, позволяет не только существенно сократить время окисления дибензотиофена до 5 мин, но минимизирует возможное вымывание активной фазы за счет ее прочного связывания с поверхностью носителя путем образования химической связи.
3. Предложены новые подходы к синтезу катализаторов аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, учитывающие влияние гетероатома, природы аммонийного катиона, а также способа иммобилизации активной фазы на поверхности носителя. Показано, что кобальтсодержащие катализаторы проявляют наибольшую активность при окислении серосодержащих субстратов кислородом воздуха. Увеличение длины цепи алкильных заместителей в катионе аммония позволяет повысить эффективность действия катализатора, а иммобилизация активной фазы на поверхности носителя за счет образования химической связи позволяет существенно увеличить срок службы катализатора.
4. Впервые предложен катализатор для аэробного окисления серосодержащих соединений на основе карбида вольфрама и разработаны

подходы к активации карбида вольфрама путем его частичного окисления. Показано, что наличие вольфрама в промежуточной степени окисления в составе катализатора является необходимым условием для эффективного функционирования катализатора.

5. Получены новые данные о закономерностях протекания процесса окислительного обессеривания реального углеводородного сырья с учетом природы сернистых соединений, типа катализатора, условий проведения процесса (температура, время реакции, соотношения реагирующих веществ), способа извлечения продуктов окисления. Показана возможность снижения содержания серы в светлых нефтяных фракциях до ультранизких значений (менее 10 ppm) в присутствии синтезированных катализаторов.
6. Предложены методы утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфонов для уменьшения потерь углеводородной составляющей путем каталитического десульфонилирования и биоконверсии.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований, установленные закономерности определяют основные положения, выносимые на защиту.

Положения, выносимые на защиту:

1. Катализаторы на основе соединений молибдена и вольфрама, нанесенных на упорядоченные мезопористые носители типа MCM-41, SBA-15 и пористые ароматические каркасы, проявляют высокую активность в окислении серосодержащих субстратов пероксидом водорода.
2. Придание катализатору гидрофобных свойств позволяет минимизировать адсорбцию сульфонов и повысить срок службы катализатора.
3. Комбинирование двух типов каталитических систем – соединения металла и кислотной функции – позволяет увеличить активность катализатора. Наибольшую активность проявляет комбинированный катализатор, сочетающий фрагменты никотиновой и фосфорномолибденовой кислот,

иммобилизованных на поверхности SBA-15, и позволяющий достигать полного окисления дибензотиофена за 5 мин.

4. Разработаны новые катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, в том числе иммобилизованные на поверхности носителя, позволяющие проводить аэробное окисление серосодержащих соединений при температуре 120°C.
5. Предложены новые катализаторы аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе активированного путем окисления карбида вольфрама.
6. В присутствии комбинированных каталитических систем содержание серы в светлых нефтяных фракциях в оптимальных условиях удастся снизить до ультранизких значений (менее 10 ppm).
7. Оксиды щелочноземельных металлов, нанесенные на мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15, являются эффективными катализаторами десульфонилования, сохраняющими свою активность в течение не менее 6 циклов.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Разработаны методы синтеза эффективных катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода и кислородом воздуха с учетом типа носителя, его текстурных свойств, кислотности, гидрофобности, а также с учетом природы активной фазы и способа ее иммобилизации. Полученные результаты могут быть использованы при создании промышленных образцов катализаторов для процесса окислительного обессеривания.
2. Синтезированы катализаторы для окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода, сочетающие два типа каталитически активных центра: фрагменты никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, что позволяет достигать 100% конверсии дибензотиофена за 5 мин.

3. Предложены катализаторы для аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе активированного карбида вольфрама, полученного путем его предварительного окисления.
4. Определены закономерности превращения модельных смесей серосодержащих субстратов в присутствии синтезированных катализаторов. Проведены детальные исследования влияния условий проведения процесса, а также природы катализатора, типа активной фазы и носителя на конверсию модельных субстратов.
5. Установлены закономерности окислительного обессеривания реального углеводородного сырья (светлых нефтяных фракций, вакуумного газойля, сырой нефти). Показана возможность получения светлых фракций с ультранизким содержанием серы с использованием синтезированных комбинированных катализаторов. Полученные результаты могут быть использованы при создании опытных и промышленных процессов окислительного обессеривания.
6. Предложены подходы и каталитические системы для утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов.
7. В ходе выполнения работы получено 5 российских патентов на катализаторы и способы сероочистки реальных образцов углеводородного сырья.

Личный вклад автора. Представленные результаты исследования получены лично автором работы либо под его руководством. Автором сформулирована тема исследования, определена цель работы, поставлены задачи, выбраны подходы к их решению, разработаны методики испытания катализаторов и проведения каталитических экспериментов, подготовлены к публикации результаты проведенных исследований. В работах, опубликованных в соавторстве, определяющий вклад принадлежит соискателю, за исключением работ [Maslova O., Senko O., Stepanov N., Gladchenko M., Gaydamaka S., Akopyan A., Polikarpova P., Lysenko S., Anisimov

A., Efremenko E. *Bioresource Technology* – 2021. – V. 319. – P. 124248], [Goldberg M. A., Akopyan A. V., Gafurov M. R., Makshakova O. N., Donskaya N. O., Fomin A. S., Polikarpova P. D., Anisimov A. V., Murzakhanov F. F., Leonov A. V., Konovalov A. A., Kudryavtsev E. A., Barinov S. M., Komlev V. S. *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 125. – № 21. – P. 11604-11619], [Maslova O. V., Senko O. V., Akopyan A. V., Lysenko S. V., Anisimov A. V., Efremenko E. N. *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 1131], [Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. *Pure and Applied Chemistry*. – 2021. – V. 93. – № 2. – P. 231-241], [Senko O., Maslova O., Gladchenko M., Gaydamaka S., Akopyan A., Lysenko S., Karakhanov E., Efremenko E. *Molecules*. – 2019. – V. 24. – P. 1736], в которых вклад автора состоял в выполнении экспериментальной работы по окислению серосодержащих соединений, наработке продуктов их окисления – сульфоксидов и сульфонов. Под руководством автора выполнены диссертационные работы на соискание ученой степени кандидата химических наук Поликарповой П.Д. (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), кандидата химических наук Федорова Р.А. (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), кандидата химических наук Есевой Е.А. (специальность 02.00.13 – Нефтехимия).

Методология и методы исследования. Методология исследования в рамках выполнения диссертационной работы заключалась в анализе современной литературы в области безводородных процессов сероочистки, в том числе окислительного обессеривания; определению цели исследования и постановки задач; проведении исследований по синтезу катализаторов, изучению их свойств, проведении каталитических экспериментов по окислительному обессериванию, а также в анализе и интерпретации полученных результатов с учетом имеющихся теоретических представлений. Физико-химические свойства катализаторов изучались методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии. Исследование

активности катализаторов проводились в лабораторных реакторах и в автоклавах. Анализ состава продуктов модельных смесей проводился с использованием газожидкостной хроматографии, анализ остаточного содержания серы в углеводородном сырье проводился методом рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа по ГОСТ Р 51947-2002. Анализ углеводородного состава светлых нефтяных фракций проводился методом двумерной хроматомасс-спектрометрии.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет воспроизводимости получаемых данных, использованием современных методов и оборудования, анализом и сопоставлением результатов с известными в литературе. Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016); XXXIV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2016); IX Международном промышленно-экономическом форуме "Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе" (Москва, 2016); XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017" (Москва, 2017); III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017); 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17) (Сочи, 2017); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (Москва, 2018); 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва, 2018); XII Международной конференции молодых учёных по

нефтехимии (Звенигород, 2018); V международной конференции «Современные проблемы химической физики» (Ереван, 2018); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019); 73-я Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2019» (Москва, 2019); 18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18) (Москва-Тверь-Углич-Мышкин, 2019); VII Всероссийской школе-конференции молодых ученых Органические и гибридные наноматериалы (Иваново, 2019); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, 2020); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, 2021); IV Российском конгрессе по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Казань, 2021); XII Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии" (Грозный, 2021); XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022), 11th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology (Tokyo, 2022).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 36 печатных работ, в том числе 31 статья в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия и 5 патентов РФ на изобретение, а также тезисы 50 докладов, представленных на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, 3 главы, выводы, заключение, список литературы. Объем работы составляет 408 печатных страниц. Текст проиллюстрирован 242 рисунками, 62 таблицами. Библиографический список содержит 379 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

Рост численности населения планеты в сочетании с развитием экономики ведет к увеличению спроса на энергоносители, среди которых основными источниками являются ископаемые топлива: нефть, газ, уголь. В свою очередь рост объемов добычи ископаемых энергоносителей ведет к истощению имеющихся ресурсов. Среди возможных решений следует отметить освоение трудноизвлекаемых запасов, а также вовлечение в переработку тяжелых высокосернистых нефтей.

Тяжелая нефть представляет собой высоковязкое сырье и имеет низкое соотношение Н/С. Так, среднее содержание углерода в нефти составляет 79,5-87,1%, в то время как содержание водорода не превышает 11,5-14,8%. Концентрация гетероатомных соединений в ряде случаев достигает 4%, причем на долю сернистых соединений приходится порядка 3,5% [1]. Переработка такого сырья с минимальным воздействием на окружающую среду требует как совершенствования существующих технологий, так и разработки новых альтернативных подходов.

При переработке высокосернистых тяжелых нефтей вопросы, связанные с удалением гетероатомов, являются одними из ключевых. Серосодержащие соединения оказывают негативное влияние не только на окружающую среду, но и затрудняют процессы переработки за счет коррозии оборудования, отравления катализаторов и т.д. При сгорании в двигателях внутреннего сгорания серосодержащие соединения образуют оксиды серы, которые являются основной причиной кислотных дождей [2]. Проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды от автомобильных выхлопов, становятся все более острыми за счет быстрого роста численности населения городов и увеличения количества автомобилей [3]. Выхлопы двигателей внутреннего сгорания также обладают неприятным запахом, который может приводить к головным болям и раздражению [4]. Учитывая негативное влияние сернистых соединений, во многих странах строго регулируется содержание общей серы в моторных топливах [5].

На сегодняшний день основным методом снижения содержания серы в продуктах нефтепереработки являются гидроочистка и гидрокрекинг [6]. Гидроочистка успешно используется для снижения содержания серы уже более полувека. В основе метода лежит гидрирование серосодержащих соединений с получением углеводородов и сероводорода, который далее в процессе Клауса превращается в элементарную серу. Процесс протекает при высоких температурах (более 300°C) и давлении (более 50 атм) [7]. Ужесточением условий проведения процесса, а также разработкой новых более эффективных катализаторов удается получать продукты, соответствующие строгим экологическим стандартам. Вместе с тем ужесточение условий проведения процесса сопряжено с повышенным износом технологического оборудования, снижением срока службы катализаторов и повышением стоимости такой очистки, а необходимость в доступном водороде делает такую технологию недоступной для небольших нефтеперерабатывающих компаний. В связи с этим разработка альтернативных технологий и катализаторов, направленных на повышение качества сырья или доочистку получаемых продуктов, является чрезвычайно важной и актуальной задачей, поскольку позволит расширить сырьевую базу для классических процессов и откроет широкие перспективы для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью из тяжелых высокосернистых нефтей.

1.1 Безводородные методы сероочистки

Среди альтернативных безводородных методов снижения содержания серы в углеводородном сырье следует выделить: адсорбцию [8], экстракцию [9], биодесульфурризацию [10], окислительное обессеривание [11].

В основе адсорбционной сероочистки лежит процесс физической адсорбции серосодержащих соединений на поверхности сорбента. Простота метода обуславливает его низкую стоимость и легкость масштабирования. Для удаления серосодержащих соединений к адсорбенту предъявляется ряд требований: высокая площадь поверхности, объем пор, достаточный для

диффузии серосодержащих субстратов, высокая стабильность, наличие активных центров для адсорбции [12]. В литературе предложены различные типы адсорбентов для сероочистки: оксиды металлов, цеолиты, металлоорганические каркасы, активированный уголь [13]. Показана возможность применения модифицированных соединениями металлов цеолитов для снижения содержания серы в дизельных и бензиновых топливах [14]. Однако данный подход пока применяется только в лабораторных условиях из-за низкой эффективности и селективности известных адсорбентов, что в свою очередь сопряжено с их быстрой дезактивацией и извлечением значительного количества ароматических соединений.

Экстракционная сероочистка предполагает использование распространенных полярных органических растворителей для извлечения сероорганических соединений. Среди используемых экстрагентов следует отметить ацетонитрил, диметилформамид, метилимидазол, *N*-метилпирролидон [15,16], а также смеси органических растворителей [17]. Более полярные серосодержащие соединения извлекаются из углеводородной среды за счет растворения в экстрагенте, который далее может быть сепарирован и регенерирован для повторного использования. Вместе с тем использование значительных количеств экстрагента, невысокая степень удаления сернистых соединений в сочетании с загрязнением углеводородной фракции остатками растворителя существенно затрудняют масштабирование и промышленное применение данного подхода. В последнее время для повышения степени извлечения серосодержащих соединений, а также минимизации потерь экстрагента успешно применяются ионные жидкости [18,19], которые практически не растворимы в углеводородной среде. Однако высокая стоимость ионных жидкостей препятствует масштабированию такого подхода и его промышленному применению.

Биодесульфуризация предполагает использование микроорганизмов для снижения содержания серы в углеводородном сырье [20]. Данный метод позволяет очищать сырье с высоким содержанием серы с сохранением

углеводородного скелета, что в свою очередь позволяет минимизировать потери [21]. В анаэробных условиях за счет использования микроорганизмов дибензотиофен превращается в бифенил, а сера восстанавливается до сероводорода [22]. Также возможна окислительная биодесульфуризация, которая предполагает процесс, в котором субстрат последовательно окисляется до сульфоксида, далее до сульфона, сульфината и до сульфита, который является водорастворимым продуктом (рис. 1.1).

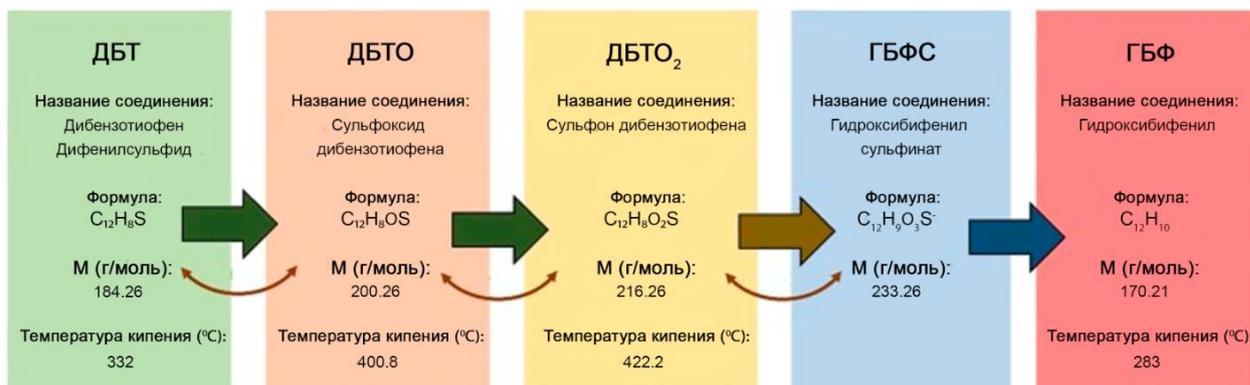


Рисунок 1.1. Продукты биодесульфуризации дибензотиофена [21].

Однако накопление продуктов трансформации дибензотиофена подавляет рост микробов и существенно снижает скорость окисления дибензотиофена. Несмотря на то, что данный метод является экологически чистым и практически не предполагает образования токсичных отходов, низкая скорость превращения серосодержащих субстратов существенно затрудняет возможности для практического использования биодесульфуризации.

Среди безводородных методов сероочистки метод окислительного обессеривания обладает наибольшим потенциалом за счет сочетания мягких условий проведения процесса с высокой степенью удаления серы, а также универсальности по типу очищаемого сырья.

1.2 Окислительное обессеривание. Основы метода

В основе метода окислительного обессеривания лежит процесс окисления серосодержащих соединений до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые обладают по сравнению с неокисленными формами существенно более высокой полярностью [23].

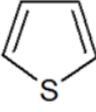
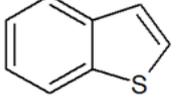
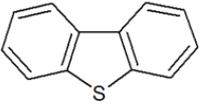
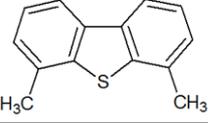
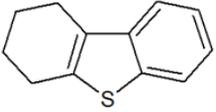
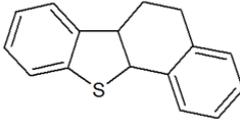
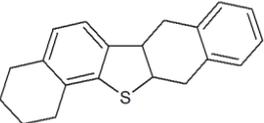


Рисунок 1.2. Схема окисления дибензотиофена

Следует отметить, что значения электроотрицательности атомов углерода и серы близки, поэтому связи C-S и C-C обладают близкой полярностью, что в свою очередь объясняет схожую растворимость серосодержащих и некоторых углеводородных компонентов нефтяных фракций [24,25]. При этом продукты окисления серосодержащих соединений – сульфоны, обладают высокой полярностью и могут быть достаточно легко выделены из углеводородной среды с помощью экстракции, адсорбции, а также ректификации [26]. Таким образом, процесс окислительного обессеривания предполагает две стадии: на первой стадии происходит окисление серосодержащих соединений, а на второй – их выделение с использованием стандартных методик. Первая стадия процесса является наиболее сложной и ключевой, поэтому в большинстве известных работ по данной тематике основное внимание уделяется именно реакциям окисления серосодержащих субстратов.

Реакционная активность серосодержащих соединений в процессе окисления в значительной мере зависит от природы субстрата, а именно от электронной плотности на атоме серы, а также наличия стерических затруднений у атома серы (табл. 1.1). Чем выше электронная плотность на атоме серы, тем легче протекает реакция окисления [26], при этом наличие алкильных заместителей у соседних с атомом серы атомов углерода, как правило, ведет к снижению реакционной активности.

Таблица 1.1. Значения электронной плотности на атоме серы для типичных серосодержащих субстратов, присутствующих в нефтяных фракциях [27].

Серосодержащее соединение	Структура	Электронная плотность
Тиофен		5,696
Бензотиофен		5,739
Дибензотиофен		5,758
4,6-диметилдибензотиофен		5,760
Тетрагидродибензотиофен		5,923
Тетрагидробензонафтотиофен		5,521
Октагидродинафтотиофен		5,926

В качестве окислителей, как правило, используют доступные в промышленности вещества (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Доступные окислители [28]

Окислитель	Доля активного кислорода (% w/w)	Продукт восстановления
H ₂ O ₂	47.1	H ₂ O
<i>t</i> -BuOOH	17.8	<i>t</i> -BuOH
HNO ₃	25.0	NO _x , N ₂ O, N ₂
N ₂ O	36.4	N ₂
NaClO	21.6	NaCl
NaClO ₂	35.6	NaCl
NaBrO	13.4	NaBr
Воздух	100%	-

Выбор окислителя оказывает значительное влияние на процесс окисления и предполагает подбор соответствующего катализатора, а также условий проведения процесса, позволяющих использовать окислитель с максимальной эффективностью. Среди известных окислителей наибольшее внимание уделяется трем основным типам: пероксиду водорода, органическим пероксидам, а также молекулярному кислороду (в том числе кислороду воздуха). Каждый из используемых окислителей обладает рядом особенностей. Пероксид водорода в концентрации 30% наиболее часто используется в качестве окислителя [29]. Среди преимуществ данного окислителя следует отметить экологическую безопасность, отсутствие токсичных продуктов, мягкие условия процесса (температура до 80°C), высокую селективность по серосодержащим субстратам. Однако в случае пероксида водорода окислитель находится в водной фазе, а субстрат в углеводородной, что приводит к фазовым ограничениям и снижению эффективности процесса. Решением проблемы может служить применение межфазных переносчиков, способных к извлекать сульфиды из углеводородной фазы [30]. Однако существуют трудности с полным удалением межфазных переносчиков из топлив, что приводит к загрязнению очищаемого сырья. Другим подходом является применение амфифильных катализаторов, способных к образованию микроэмульсий с пероксидом водорода для улучшения массопереноса [31]. Разработка катализаторов, позволяющих минимизировать фазовые ограничения, является одним из

ключевых аспектов для применения метода окислительного обессеривания пероксидом водорода на практике.

Молекулярный кислород, воздух, а также озон являются перспективными окислителями для процесса окислительного обессеривания за счет доступности, низкой стоимости, а также отсутствия побочных продуктов восстановления [32]. Вместе с тем существующие каталитические системы, позволяющие проводить аэробное окисление серосодержащих соединений, требуют повышенных температур (до 300°C), эффективного диспергирования газовой фазы в углеводородной среде, а также длительного времени реакции, что существенно затрудняет развитие данного метода.

Применение органических окислителей, растворимых в углеводородном сырье, позволяет избежать фазовых ограничений и необходимости применения межфазных переносчиков, при этом в процессе окисления не образуется воды и нет необходимости разделения водных эмульсий. Среди органических окислителей применяются трет-бутилгидропероксид [33], циклогексанонпероксид [34], кумилгидропероксид [35], однако высокая стоимость указанных окислителей ограничивает их практическое применение. Неорганические окислители также нашли применение только в лабораторной практике за счет высокой стоимости и образования токсичных побочных продуктов [36].

Таким образом, среди перечисленных окислителей наиболее перспективными являются пероксид водорода и кислород воздуха. Однако широкое применение данных окислителей напрямую зависит от наличия доступных и эффективных катализаторов, позволяющих в мягких условиях и за короткое время проводить окисление широкого спектра серосодержащих соединений. Далее более подробно рассмотрены известные в литературе каталитические системы для пероксидного, а также аэробного окислительного обессеривания.

1.3 Каталитические системы для пероксидного окислительного обессеривания

1.3.1 Жидкофазные каталитические системы

Большинство известных жидкофазных каталитических систем для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода можно отнести двум основным типам: катализаторы, представляющие собой кислоты Бренстеда, способные к образованию надкислот, и катализаторы, содержащие соединения переходных металлов.

Среди переходных металлов наиболее часто для процесса окислительного обессеривания используются соединения молибдена, вольфрама и ванадия, которые в присутствии пероксида водорода образуют активные пероксокомплексы. При этом зачастую катализатор либо растворим в водной фазе, содержащей пероксид водорода, либо обладает амфифильными свойствами и концентрируется на границе раздела фаз.

Оксокомплексы молибдена общего состава $\text{Mo}(\text{O})_x(\text{O}_2)_y(\text{L})_z$ с различными органическими лигандами успешно применяются в качестве катализаторов окислительного обессеривания (рис. 1.3):

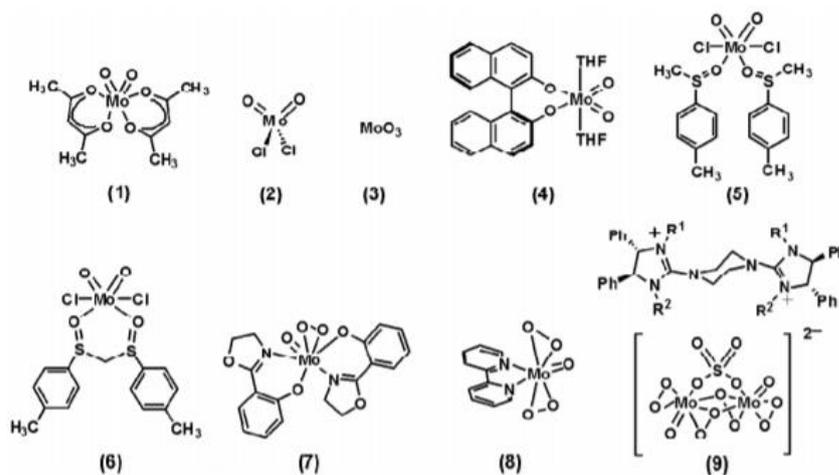


Рисунок 1.3. Комплексы молибдена, используемые в качестве катализаторов для окисления

Показана возможность использования соединения 2 (рис. 1.3) для селективного окисления сульфидов в углеводородной среде [37]. При этом содержащиеся в углеводородной среде олефины, спирты, альдегиды не вступают в реакцию окисления, тогда как в присутствии катализатора 1 (рис.

1.3) окисление идет менее селективно [38], что свидетельствует о влиянии природы лиганда в составе молибденового комплекса не только на его активность, но и на селективность по серосодержащим субстратам.

Оксопероксомолибденовый комплекс 7 (рис. 1.3) успешно был использован в работе [39] для окисления ароматических и алифатических серосодержащих соединений *трет*-бутилгидропероксидом.

Известно использование пероксокомплексов вольфрама и молибдена для окислительного обессеривания образцов реальных нефтяных фракций. В работе [40] пероксокомплексы молибдена с пиридиновым лигандом были использованы в процессе окислительного обессеривания дизельной фракции пероксидом водорода, что позволило снизить остаточное содержание серы на 60%.

Большое распространение в качестве катализаторов получили такие соединения молибдена и вольфрама, как полиоксометаллаты (ПОМ). Полиоксометаллаты представляют собой группу неорганических реагентов, содержащих переходные металлы в виде металл-оксидных класторов, с большим отрицательным зарядом [41]. Большое разнообразие возможных структур, типов, состава позволяют получать широкий спектр материалов, находящихся применение в различных областях. В области окислительного обессеривания эти соединения получили широкое распространение благодаря возможности образовывать пероксокомплексы, окислительно-восстановительным свойствам, высокой стабильности в условиях окисления [42,43].

Смешанный полиоксометаллат типа Кеггина состава $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ был успешно использован в работе [44] при окислении модельных серосодержащих соединений (алкилсульфиды, метилфенилсульфид, бензотиофен) 30% водным раствором пероксида водорода. Конверсия алкилсульфидов составила более 90% за 1 ч при температуре 60°C.

Известно также применение фосформолибденовой кислоты $H_3[PMo_{12}O]$ в процессе окислительного обессеривания модельного топлива

(дибензотиофена в октане). За 2 часа окисления при температуре 50°C эффективность удаления ДБТ составила 80% [23].

Использование комбинации полиоксометаллата состава $\text{Na}_2\text{HPM}_{12}\text{O}_{40}$ в сочетании с уксусной кислотой позволяет за 180 мин при температуре 60°C окислять 95% дибензотиофена в *n*-гексане [45].

Модифицированный цинком фосфоровольфрамат состава $[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ позволяет достигать 100% конверсии ДБТ за 4 ч окисления при температуре 50°C. При этом катализатор может быть использован повторно в течение 5 циклов [46].

В присутствии кремниевовольфрамой кислоты удается достичь 100% конверсии ДБТ за 1 час при температуре 70°C [47]. Катализатор может быть использован повторно 8 раз без значительной потери активности.

Модификация лантаном позволяет существенно сократить время окисления. Так, в присутствии полиоксометаллата состава $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ исчерпывающего окисления ДБТ удается достичь за 12 мин при температуре 70°C [48].

Атомы вольфрама и молибдена, содержащиеся в составе полиоксометаллата, могут сами катализировать процесс окисления пероксидом водорода за счет образования перококомплекса (рис. 1.4).

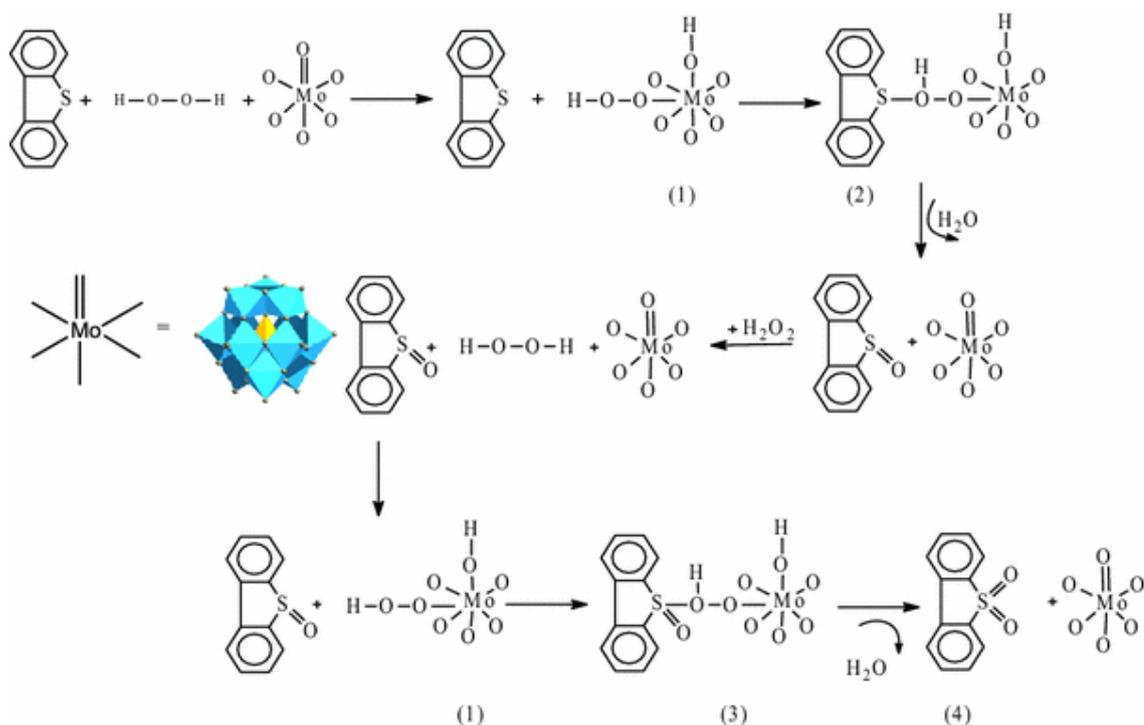


Рисунок 1.4. Схема окисления дибензотиофена пероксидом водорода в присутствии фосфорномолибденовой кислоты H₃PMo₁₂O₄₀ [49]

Учитывая, что окислитель и субстрат находятся в разных фазах, использование амфифильных катализаторов, способных концентрироваться на границе раздела фаз, позволяет существенно снизить фазовые ограничения. Полиоксометаллаты, содержащие в качестве противоиона соли четвертичного аммония, успешно используются в качестве таких амфифильных катализаторов (рис. 1.5).

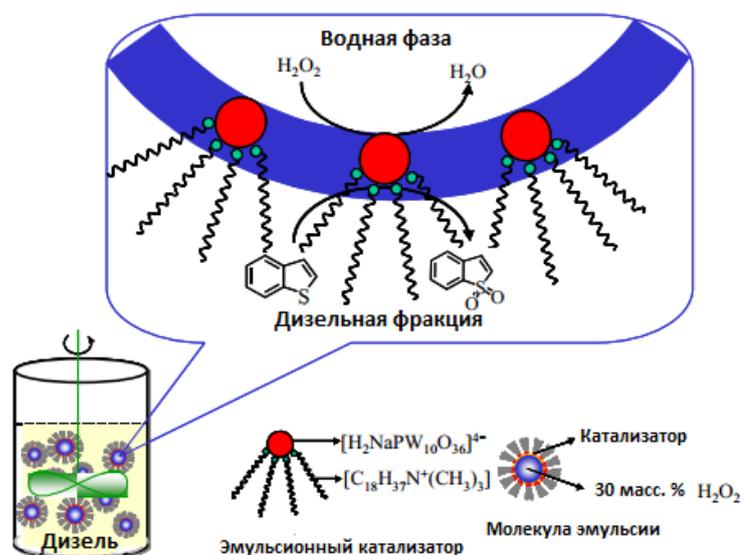


Рисунок 1.5. Окислительное обессеривание дизельной фракции в присутствии амфифильных катализаторов [50]

Использование в составе катализатора цетилтриметиламмоний катиона позволило авторам работы [33] достичь 99%-ной эффективности удаления ДБТ. Катализатор состава $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ сохраняет свою эффективность и при переходе к реальным углеводородам, позволяя снизить содержание общей серы в дизельной фракции на 86%, а в керосиновой на 93%.

Тот же катион был использован в работе [51] для синтеза смешанного полиоксометаллата состава $[\text{СТА}]_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}$, который в сочетании с муравьиной кислотой позволяет за 1 час при температуре 60°C достигать конверсии дибензотиофена равной 98%. Аналогичных результатов удается достичь в присутствии катализатора состава $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, который проявляет высокую стабильность и может быть использован повторно 15 раз [52].

Среди металлсодержащих катализаторов для процесса окислительного обессеривания применяются также металлоорганические каркасы (МОК). Данные соединения представляют собой группу структурированных неорганических пористых материалов, в которых металлические кластеры связаны с органическими линкерами координационной связью [53]. В последнее время данный класс материалов привлек значительный интерес исследователей за счет высокой площади поверхности, возможности

варьирования размера пор, а также варьирования других свойств за счет разнообразия используемых металлов и лигандов [54,55]. Известно, что титансодержащие МОК способны к активации пероксида водорода и ускорению реакций окисления [33]. Титансодержащие МОК MIL-125 и MIL-147 были использованы для процесса окислительного обессеривания в работах [56,57]. Однако следует отметить, что указанные материалы обладают узкими размерами пор, недостаточными для диффузии большинства серосодержащих субстратов, что негативно отражается на получаемых результатах. Вместе с тем, низкая химическая стабильность металлоорганических каркасов в процессах окисления также существенно затрудняет широкое применение данного класса соединений в качестве катализаторов.

Отдельного рассмотрения требует класс органических и минеральных кислот, которые в присутствии пероксида водорода способны образовывать активные надкислоты. Среди указанных кислот наибольшее распространение получили муравьиная и уксусная кислоты (рис. 1.6).

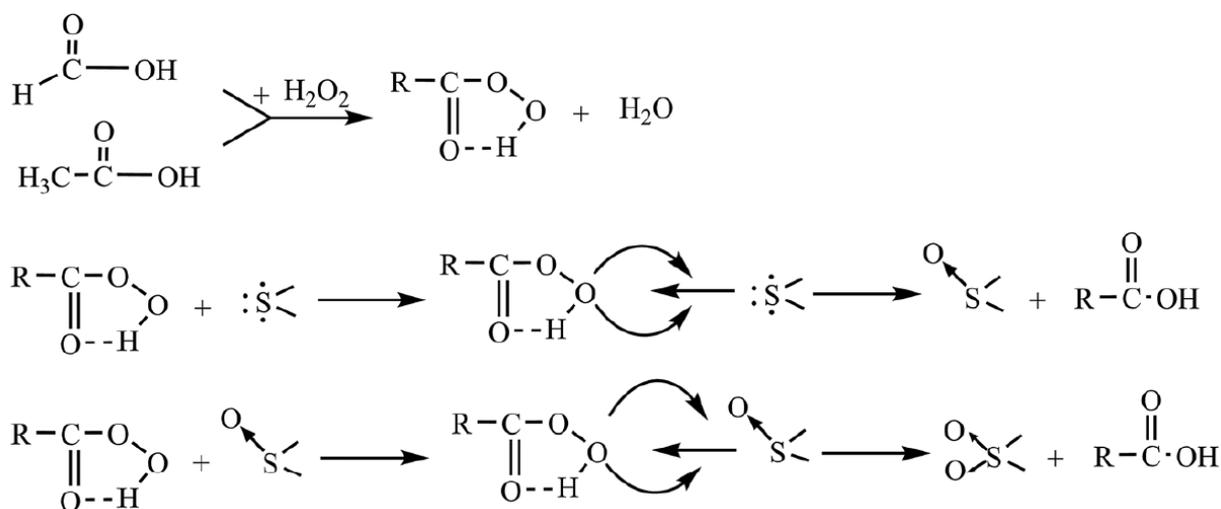


Рисунок 1.6. Схема окисления серосодержащих соединений надкислотами надкислотами [58]

В работе [59] смесь муравьиной и серной кислот была использована для окисления различных классов серосодержащих субстратов: бензотиофен, дибензотиофен и его производные. Показано, что конверсия субстрата увеличивается с увеличением дозировки муравьиной кислоты. Менее чем за час (56 мин) при температуре 65°C удается достичь 100% конверсии ДБТ.

Муравьиная кислота была использована в работе [60] в качестве катализатора окислительного обессеривания пиролизного остатка пероксидом водорода, позволяя снизить содержание серы в очищаемом сырье на 81% за 4 часа реакции при температуре 80°C.

Муравьиная кислота используется для широкого спектра как модельных, так и реальных углеводородных фракций. В тяжелом углеводородном топливе содержание серы было снижено с 1,87% до 0,21% после окисления пероксидом водорода в присутствии муравьиной кислоты в сочетании с последующей экстракцией [61].

Уксусная кислота также используется в процессе окислительного обессеривания. В работе [62] показана возможность использования уксусной кислоты в качестве катализатора в реакции окисления тиоанизола пероксидом водорода (рис. 1.7):

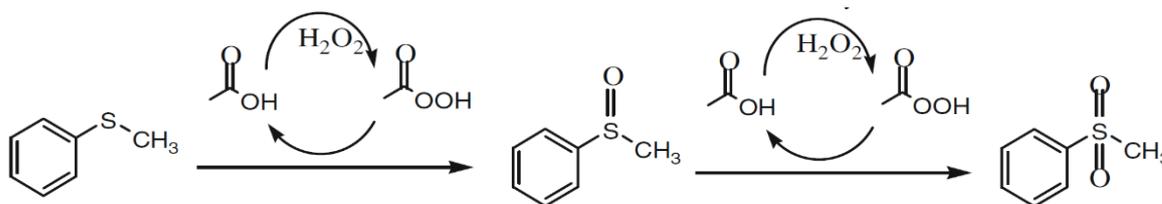


Рисунок 1.7. Схема окисления тиоанизола пероксидом водорода в присутствии уксусной кислоты [62]

Уксусная кислота была использована в качестве катализатора в работе [63] для снижения содержания серы в дизельной фракции на 1%. Авторы [64] проводили окислительное обессеривание вакуумного газойля с исходным содержанием серы 2,87% в присутствии уксусной кислоты. После 1 часа окисления при температуре 90°C с последующей экстракцией метанолом содержание серы в сырье было снижено до 0,11%.

Сравнивая эффективность муравьиной и уксусной кислот, авторы работ [65] и [66] пришли к выводу, что лучшие результаты по окислительному обессериванию достигаются при использовании уксусной кислоты в качестве катализатора. Использование муравьиной кислоты для окисления мазута приводит к образованию побочных продуктов, таких как липкие полимерные материалы [67]. Точно так же в работе [68] показано, что скорость

обессеривания сырой нефти снижается при использовании муравьиной кислоты по сравнению с уксусной кислотой из-за более высокой кислотности муравьиной кислоты, что приводило к протеканию побочных реакций и ухудшению качества нефти.

Авторы работ [66,68] сравнивали эффективность окислительного обессеривания для различных нефтяных фракций из одной и той же сырой нефти, первоначально содержащей 1,12 масс.% серы, для [68] и 2,5 масс.% серы для [66]. Окисление проводили перекисью водорода и уксусной кислотой с последующей экстракцией ДМФА. После окисления сырую нефть далее перегоняли на фракции и для каждой фракции определяли общее содержание серы. Согласно работе [68], максимальное снижение содержания серы было достигнуто для фракции мазута со снижением содержания серы на 75% через 20 мин. Снижение содержания серы составило 32% в бензине, 45% в керосине и 69% в дизельной фракции. В работе [66] исходя из общей степени обессеривания сырой нефти 38%, полученной через 60 минут, были рассчитаны степени обессеривания для различных фракций, значения которой убывают в следующем порядке: бензин-дизель (59%) > вакуумный газойль (38%) > вакуумный остаток (13%). При этом наименьшая степень обессеривания для вакуумного остатка объясняется его сложным составом.

В работе [30] показано, что добавление сильной минеральной кислоты, например H_2SO_4 , к каталитической системе, содержащей уксусную кислоту, ускоряет окисление дибензотиофенов, так как серная кислота катализирует образование надуксусной кислоты. Использование смеси катализаторов на основе серной и уксусной кислот ускоряет реакцию окисления ДБТ в 1,5 раза по сравнению с использованием только уксусной кислоты.

В работе [69] проводили сравнение эффективности действия различных кислот (табл. 1.3) в процессе окисления модельной смеси, содержащей тиофен. Интересно отметить, что при окислении модельных смесей лучшие результаты достигаются при использовании муравьиной кислоты в качестве катализатора. Данный факт, по-видимому, связан с тем, что в модельных

смесях протекание побочных процессов минимизировано и лучшие результаты достигаются в присутствии более сильной муравьиной кислоты.

Таблица 1.3. Влияние природы кислоты на конверсию тиофена и 3-метилтиофена [69]

Кислота	Конверсия тиофена, %	Конверсия 3-метилтиофена, %
Муравьиная кислота	78,4	82,3
Уксусная кислота	69,7	72,5
Щавелевая кислота	56,9	65,8
Бензойная кислота	66,2	73,9
Серная кислота	32,3	36,8

Серная кислота сама может катализировать процесс окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода. Авторы [70] исследовали активность концентрированной серной кислоты в процессе окисления модельных смесей серосодержащих соединений. Три модельные смеси, содержащих тиофен, тетрагидротиофен (тиофан) и дибутилсульфид окисляли пероксидом водорода при комнатной температуре в течение 1 часа. Содержание серы удалось снизить для тиофена с 2000 ppm до 113 ppm, для тетрагидротиофена с 2000 ppm до 66 ppm, для дибутилсульфида значение с 2000 ppm до 27 ppm было достигнуто за 5 минут.

В работе [71] в качестве катализаторов использовали смесь трифторуксусной и пироглутаминовой кислот. Исчерпывающего окисления ДБТ в присутствии указанной смеси удается достичь за 1 ч реакции при температуре 60°C. Согласно предложенной авторами схеме трифторуксусная кислота в присутствии пероксида водорода образуют соответствующую надкислоту, которая далее окисляет ДБТ (рис. 1.8):

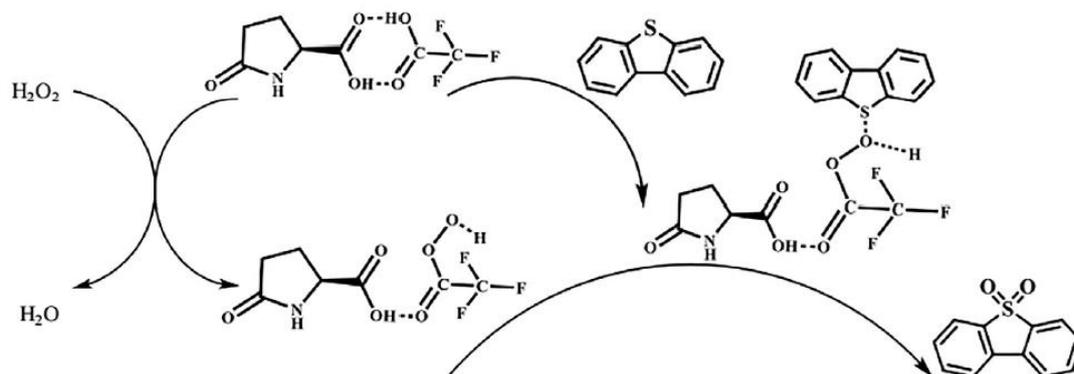


Рисунок 1.8. Схема окисления ДБТ трифторуксусной кислотой [71]

Смесь кислот также была использована в работе [72]. Согласно полученным результатам, использование сульфатированного четвертичного аммония (3-(сульфопропил)триэтиламмония хлорид) и щавелевой кислоты позволяет достичь лучших результатов, чем в присутствии каждой отдельной кислоты. Согласно авторам исследования высокая каталитическая активность может быть объяснена синергетическим эффектом между двумя кислотными группами: сульфо- и карбоксильной.

Смесь борной кислоты (ВА), хлорида холина (ChCl) и полиэтиленгликоля (PEG) представляет собой каталитическую систему с тремя типами кислотных центров [73]. Авторы отмечают, что по сравнению с системами, содержащими два типа кислотных центра на основе органических кислот, тройные кислотные катализаторы обладают такими преимуществами, как низкая летучесть, низкая токсичность и высокая активность. При мольном соотношении ChCl/ВА/PEG = 1 : 1,5 : 1 конверсия ДБТ составила 99,2% за 2 часа при 60°C, тогда как бинарные смеси не позволяют достичь исчерпывающего окисления ДБТ.

Ионные жидкости, содержащие фрагменты серной кислоты: 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфат [Bmim][HSO₄] и N-бутилпиридиния гидросульфат [C₄Py][HSO₄] использовались в работе [74] в качестве катализаторов обессеривания модельного и реального дизельного топлив.

В этом случае [Bmim][HSO₄] выступает в роли катализатора и экстрагента продуктов окисления, в его присутствии за 2 часа при комнатной температуре удается достичь исчерпывающего окисления серосодержащего

субстрата, тогда как в присутствии $[C_4Py][HSO_4]$ в аналогичных условиях конверсия ДБТ составила 30%.

1.3.2 Гетерогенные каталитические системы

Значительное внимание в литературе уделено разработке гетерогенных катализаторов для процесса окислительного обессеривания пероксидом водорода. Данный интерес обусловлен преимуществами гетерогенных катализаторов, связанными с простотой отделения катализатора и продукта, а также с достаточно простой регенерацией и возможностью повторного использования катализатора. Зачастую гетерогенные катализаторы используют в случаях, когда в качестве сырья используются либо модельные смеси, либо светлые нефтяные дистилляты, так как наличие асфальто-смолистых соединений в сырье приводит к забивке пор и быстрой дезактивации такого катализатора.

Как правило, известные в литературе гетерогенные катализаторы состоят из одного типа активной фазы, которая в большинстве случаев представлена соединением переходного металла, нанесенным на носитель с развитой поверхностью. Среди переходных металлов в качестве активной фазы наиболее часто используются соединения молибдена [75,76], ванадия [77,78] и вольфрама [79,80]. В работе [81] проведена сравнительная оценка различных активных фаз и показано, что процессе окисления модельной смеси серосодержащих субстратов пероксидом водорода активность катализаторов снижается в следующем ряду $Pd > Cr_2O_3 \approx$ оксиды марганца $\approx Co-Mo/Al_2O_3$. Среди носителей для катализаторов известно применение оксидов алюминия [82,83], кремния [84,85], цеолитов [86,87], а также мезопористых силикатов и активированного угля [11,88]. Далее приведены примеры применения катализаторов на различных носителях.

Катализаторы на основе цеолитных материалов

Цеолитные материалы представляют интерес в качестве носителей для катализаторов окислительного обессеривания за счет развитой поверхности, стабильности в условиях проведения процесса, а также позволяют

относительно легко масштабировать получаемые результаты за счет того, что производятся в промышленных масштабах. Цеолиты хорошо адсорбируют на поверхности серосодержащие соединения. Так в работе представлено использование стандартных цеолитов типов А, Х, Y щелочных и щелочноземельных металлов для удаления этилмеркаптана из раствора *n*-пентана путем адсорбции. В оптимальных условиях степень удаления этилмеркаптана составила 98%.

Модифицированные титаном цеолитные материалы распространены в процессах окисления органических субстратов, в том числе серосодержащих субстратов, пероксидом водорода. Применение таких материалов позволило авторам работы [89] снизить содержание серы в модельной смеси за 120 минут при температуре 60°C с 1000 ppm до 14 ppm.

Используемый в промышленности титаносиликалит TS-1 использован в работе [90] для окисления модельной смеси тиофена. Катализатор проявляет высокую активность по отношению к серосодержащим субстратам и позволяет уже за 30 мин достичь конверсии тиофена равной 97%. Следует отметить, что такой катализатор хорошо проявляет себя при окислении серосодержащих субстратов, размеры пор которых сопоставимы с размерами микропор катализатора. При этом производные бензо- и дибензотиофенов окисляются менее эффективно в присутствии TS-1 за счет того, что размеры молекул превышают размеры пор цеолита.

Авторы [91] проводили промотирование цеолита Ti- β соединениями серебра, молибдена, меди и олова. Согласно полученным результатам, активность катализатора удастся повысить за счет промотирования вторым металлом, при этом лучшие результаты достигаются в случае меди и олова, позволяя достичь конверсии бензотиофена и дибензотиофена в 66 и 61% соответственно.

Оксид титана, нанесенный в высоких концентрациях (от 5 до 15% масс.) на цеолитный носитель исследовали в работе [92]. Согласно результатам, увеличение массовой доли оксида титана в составе катализатора ведет к

монотонному росту конверсии серосодержащего субстрата, позволяя удалять более 60% тиофена из модельной смеси.

Оксид вольфрама, способный к образованию активных пероксокомплексов, был использован авторами [93] для модификации промышленного титаносиликалита TS-1. Такая модификация позволяет достичь исчерпывающего окисления дибензотиофена в течение 2 часов.

Цеолит ZSM-5, модифицированный фосфорномолибденовой кислотой и металлоорганическим соединением, был использован в работе [94] для окисления модельной смеси дибензотиофена. В оптимальных условиях за 3 часа авторам удалось достичь 91% конверсии ДБТ, при этом активность синтезированных материалов снижалась в ряду POM-MOF-ZSM-5 > POM-MOF-MCM-41 > ZSM-5.

Катализаторы на основе оксида алюминия

Оксид алюминия является распространенным носителем для гетерогенных катализаторов окислительного обессеривания за счет доступности, высокой стабильности в условиях окисления, а также удобстве модификации.

Авторы [95] проводили сравнение эффективности катализаторов на основе оксида алюминия, содержащих в качестве активной фазы оксиды кобальта, молибдена, марганца и вольфрама, наибольшая конверсия ДБТ (60%) была достигнута в присутствии катализатора, содержащего марганец. Согласно полученным в работе результатам, использование смеси металлов в составе катализатора позволяет достичь лучшего эффекта. Так, смешанный кобальт-марганцевый катализатор Co/Mn/Al₂O₃ позволяет за 30 мин при 60°C достичь конверсии ДБТ 95%.

В работе [96] была получена несколько другая зависимость эффективности различных активных фаз, нанесенных на оксид алюминия. Эффективность катализатора снижалась в ряду Mo > Mn > Sn > Fe ≈ Co > Zn. При этом также показано, что применение катализаторов, содержащих два металла в составе активной фазы, позволяет достичь лучших результатов в

окислении дибензотиофена, активность биметаллических систем снижается в ряду $W/Mo > Ti/Mo > V/Mo$. Предполагаемый авторами механизм окисления приведен на рис. 1.9. В присутствии оптимального состава катализатора $4.35\% WO_3/16.52\% MoO_3/Al_2O_3$ удается достичь полного окисления ДБТ за 30 мин, катализатор сохраняет свою активность на протяжении 10 циклов.

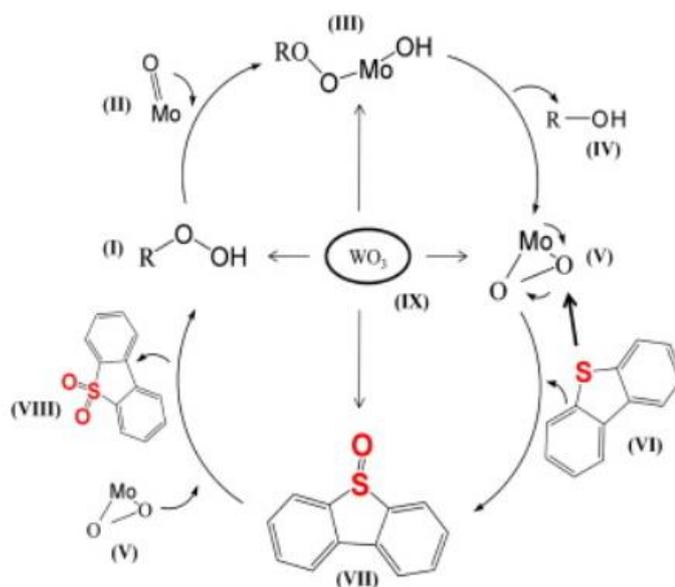


Рисунок 1.9. Возможный механизм окисления дибензотиофена в присутствии вольфрам-молибденового катализатора [96]

Аналогичные выводы были сделаны авторами работы [97], где смешанный катализатор, содержащий оксиды молибдена и ванадия, проявлял более высокую активность по сравнению с монометаллическим катализатором, содержащим в качестве активной фазы только молибден или только ванадий. В присутствии синтезированного смешанного катализатора состава $Mo_{5\%}V_{15\%}/Al_2O_3$ удается снизить содержание серы на 97% в модельной смеси, содержащей смесь дибензотиофена, 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена.

Аналогичный подход, связанный с использованием биметаллического катализатора, был применен авторами [83] для синтеза катализатора $Fe/MoO_3-PO_4/Al_2O_3$, полученного пропиткой оксида алюминия фосфорномолибденовой кислотой и нитратом железа с последующим прокаливанием полученного осадка при $500^\circ C$. Катализатор был использован для процесса окислительного обессеривания реального образца малайзийского дизельного топлива. В

относительно мягких условиях при температуре 45°C авторам удалось снизить содержание общей серы в коммерческом дизельном топливе с 400 ppm до 17,6 ppm. Предполагаемый механизм на примере дибензотиофена приведен на рис. 1.10:

1.10:

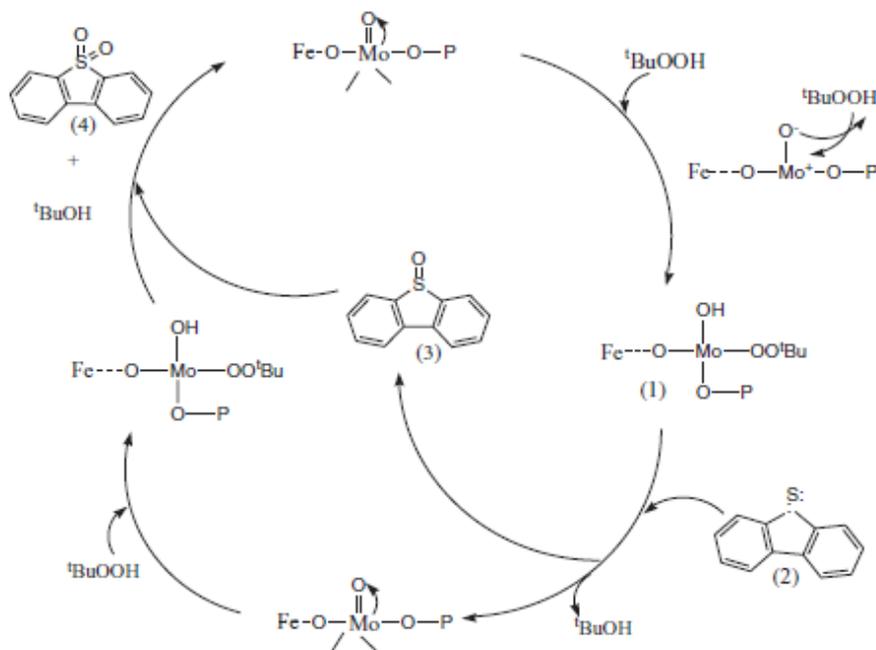


Рисунок 1.10. Возможный механизм окисления дибензотиофена [83]

Авторы [98] проводили синтез триметаллических каталитических систем, содержащих в качестве активной фазы оксиды молибдена, вольфрама и ванадия. Варьированием состава катализатора удалось определить оптимальный состав 2.13% V/4.08% W/16.07% MoO₃/Al₂O₃, в присутствии которого содержание серы в модельном дизельном топливе было снижено на 90% за 30 мин при 60°C.

Катализаторы на основе полимерных матриц

Полимерные носители привлекают интерес исследователей за счет широких возможностей для модификации, а также большей гидрофобности по сравнению с описанными выше носителями. Большая гидрофобность носителя будет способствовать более эффективной диффузии субстрата к активным центрам катализатора и большему его сроку службы за счет отсутствия конкуренции с более полярными продуктами за адсорбционные центры. К примеру, сульфоны, которые являются более полярными по

сравнению с исходными серосодержащими субстратами, хорошо адсорбируются на поверхности полярных носителей (оксид кремния, алюминия) за счет образования водородных связей с поверхностными силанольными группами. Это в свою очередь приводит к быстрой дезактивации катализатора за счет забивки его пор продуктами окисления. Поэтому ряд работ посвящен разработке катализаторов на полимерных носителях, которые являются более гидрофобными по сравнению с классическими носителями.

Известен пример иммобилизации соединения вольфрама в полимерную матрицу полиакрилонитрила, который является малотоксичным и коммерчески доступным реагентом [99], а наличие функциональных групп на поверхности данного носителя позволяет связывать соединения переходных металлов (рис. 1.11). Катализатор был успешно использован для окисления целого ряда серосодержащих соединений с высокими выходами продуктов окисления (> 90%).

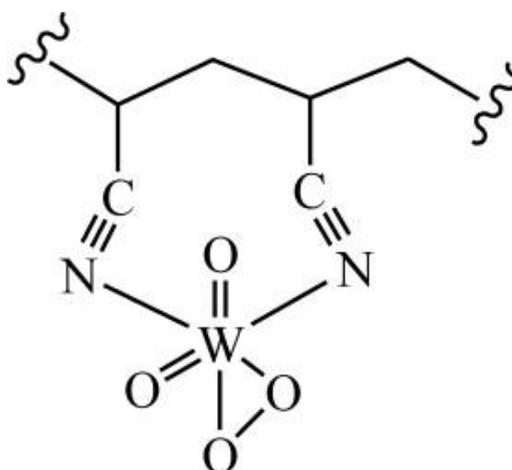


Рисунок 1.11. Предполагаемая структура синтезированного катализатора $[W(O)_2(O_2)(CN)_2]$ -PAN [99]

Аналогичные каталитические системы были получены при использовании соединений молибдена в качестве активной фазы [100] (рис. 1.12), а в качестве носителя использовали смесь полиакрилонитрила с винилсульфонатом.

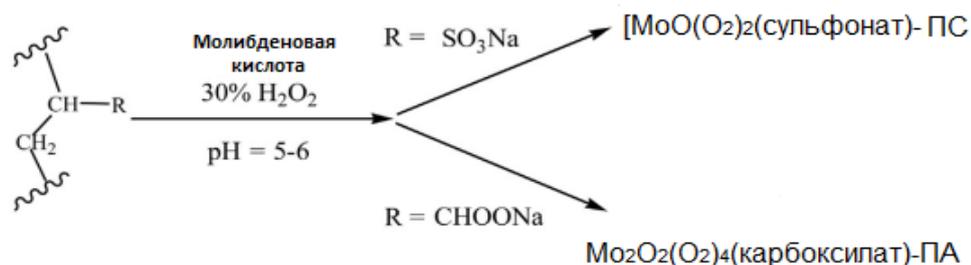


Рисунок 1.12. Реакция получения окислителей на основе полимерной [100]

Много работ посвящено исследованию катализаторов окислительного обессеривания на основе графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), благодаря таким свойствам данного носителя как высокая химическая стабильность, доступность исходных соединений, низкая плотность, наличие мезопор, достаточных для диффузии серосодержащих субстратов [101].

Авторы [102] синтезировали катализатор $\text{HPW}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ пропиткой нитрида углерода раствором фосфорновольфрамовой кислоты, в оптимальных условиях при температуре 60°C и за 2,5 ч удается достичь исчерпывающего окисления ДБТ. Согласно результатам, катализатор сохраняет свою активность на протяжении 15 циклов.

В присутствии катализатора $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, содержащего в качестве активной фазы 40% диоксида титана, содержание серы в модельной смеси, содержащей ДБТ, было снижено с 500 до 6 ppm за 2 ч уже при комнатной температуре [103]. В данном случае удалось снизить температуру реакции до комнатной за счет фотокатализа, который, согласно авторам, протекает по следующей схеме (рис. 1.13):

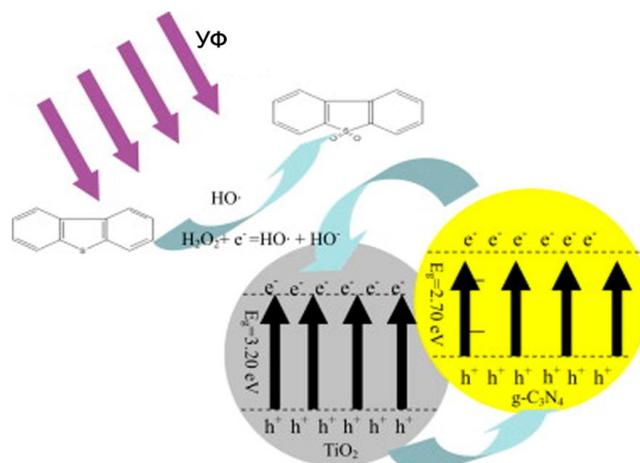


Рисунок 1.13. Схема окисления ДБТ в присутствии фотокатализатора $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [103]

Активная фаза может быть иммобилизована на поверхности полимерных носителей различными способами, в том числе за счет комплексообразования. Авторы работы наносили оксид ванадия на полистирол, который предварительно сшивали с основанием Шиффа, синтезированным из 3-формилсалициловой кислоты и N,N-диметилэтилендиамина (рис. 1.14) [104]. Катализатор работает при температуре 60°C и позволяет проводить окисление различных серосодержащих субстратов: тиофен, бензотиофен, дибензотиофен, 2-метилтиофен. В оптимальных условиях удается достичь снижения содержания указанных субстратов с 500 ppm до менее 10 ppm.

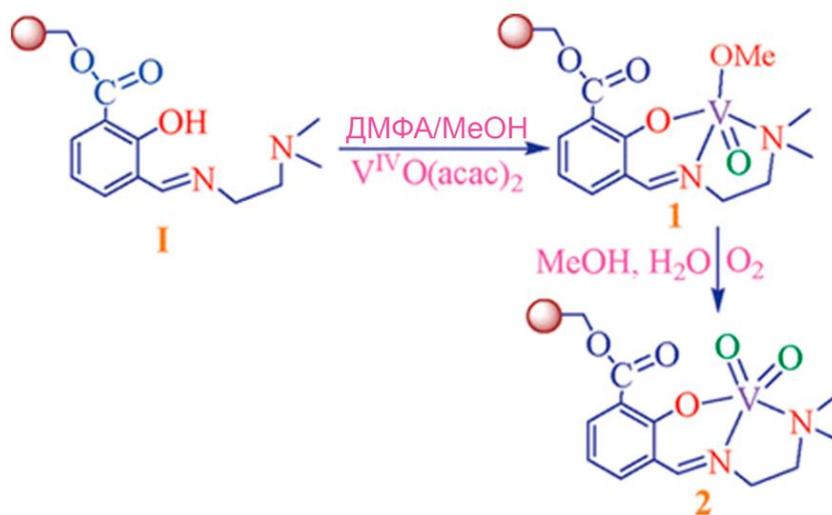


Рисунок 1.14. Схема синтеза катализатора PS-[V^VO₂(fsal-dmen)] [104]

Катализаторы на основе мезопористых носителей

В последнее время значительный интерес исследователей направлен на применение в качестве носителей мезопористых материалов, в частности мезопористых алюмосиликатов, среди которых больше всего внимания уделяется таким материалам как MCM-41, SBA-15, SBA-16. Этот интерес обусловлен такими преимуществами указанных материалов, как высокая площадь поверхности, узкое распределение пор по размерам, размеры пор, достаточные для диффузии, в том числе разветвленных производных дибензотиофена, высокая термическая стабильность, относительная простота модификации различными активными компонентами.

Описаны титансодержащие катализаторы на основе SBA-16, который авторы работы [105] получали двумя методами: нанесением на поверхность носителя диспергированного оксида титана (TiO₂/SBA-16) и замещением части атомов кремния в структуре носителя на атомы титана (Ti-SBA-16). Сравнительная оценка эффективности синтезированных катализаторов в реакции окисления модельной смеси, содержащей ДБТ, показала, что лучшие результаты достигаются в присутствии катализатора TiO₂/SBA-16, позволяющего достигать конверсии субстрата 90% за 1 час окисления при температуре 60°C.

Оксид вольфрама, нанесенный на мезопористый силикат типа MCM-41, описан в работе [106]. Предложенная авторами схема окисления предполагает

образование пероксокомплекса вольфрама в присутствии пероксида водорода, который далее участвует в окислении серосодержащего субстрата (рис. 1.15). Синтезированный катализатор обладает высокой активностью и позволяет достигать полного окисления ДБТ за 30 мин при температуре 60°C. При этом активность катализатора сохраняется на протяжении 9 циклов окисления.

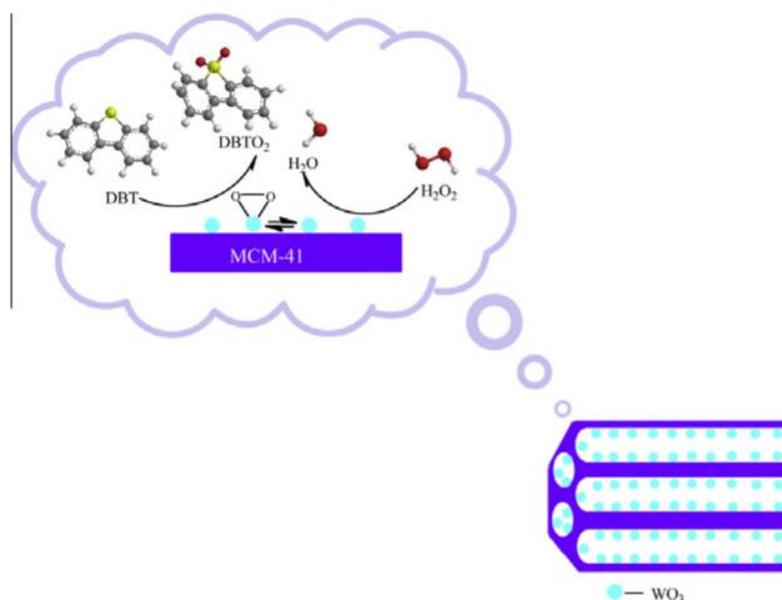


Рисунок 1.15. Схема окисления дибензотиофена в присутствии катализатора WO₃/MCM-41 [106]

Подход, связанный с использованием биметаллических систем, был исследован и на мезопористом носителе типа MCM-41. Сочетание оксидов молибдена и ванадия в оптимизированном катализаторе 20% MoO₃/ 20% V₂O₅/ 60% MCM-41 позволило авторам работы [87] достичь конверсии ДБТ 99%. Предлагаемая авторами схема окисления также включает в себя стадии образования пероксокомплекса молибдена, который далее окисляет дибензотиофен (рис. 1.16):

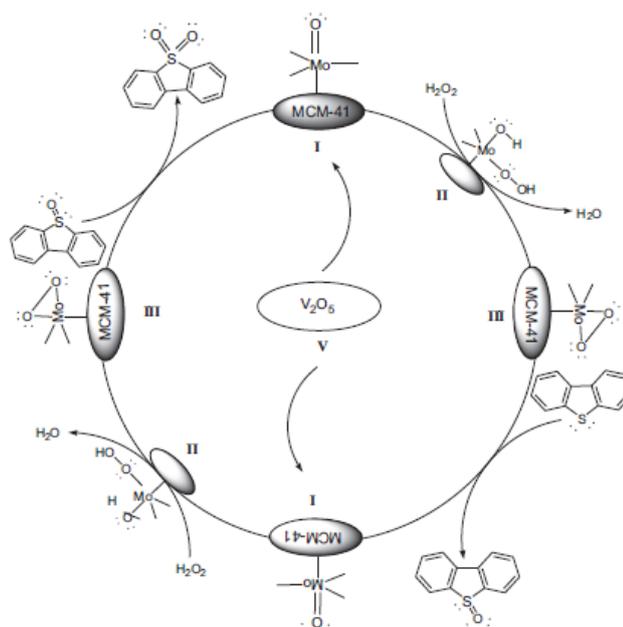


Рисунок 1.16. Предполагаемая схема окисления в присутствии $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ [87]

В качестве активной фазы на носителе MCM-41 успешно используются гетерополикислоты. Так, в работе [107] производное фосфорновольфрамовой кислоты наносили на MCM-41 пропиткой в кислой среде с получением катализатора состава $(\text{V}_4\text{N})_4\text{H}_3(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})/\text{MCM-41}$. Катализатор был успешно использован для окисления тиофена и дибензотиофена и позволил снизить содержание серы в модельном бензине на 97%.

Отдельного внимания заслуживает рассмотрение мезопористого силиката типа SBA-15, который наиболее часто применяется в современной литературе как носитель катализаторов окислительного обессеривания. Ниже приведены примеры данных катализаторов с различными активными фазами.

Диоксид титана, нанесенный на SBA-15 ($\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$), был использован авторами работы [108] для адсорбционного окислительного обессеривания, которое предполагает адсорбцию продуктов окисления серосодержащих соединений на поверхности носителя (рис. 1.17). При этом адсорбция продуктов окисления протекает за счет образования водородной связи между атомами кислорода сульфона и атомами водорода силанольных групп.

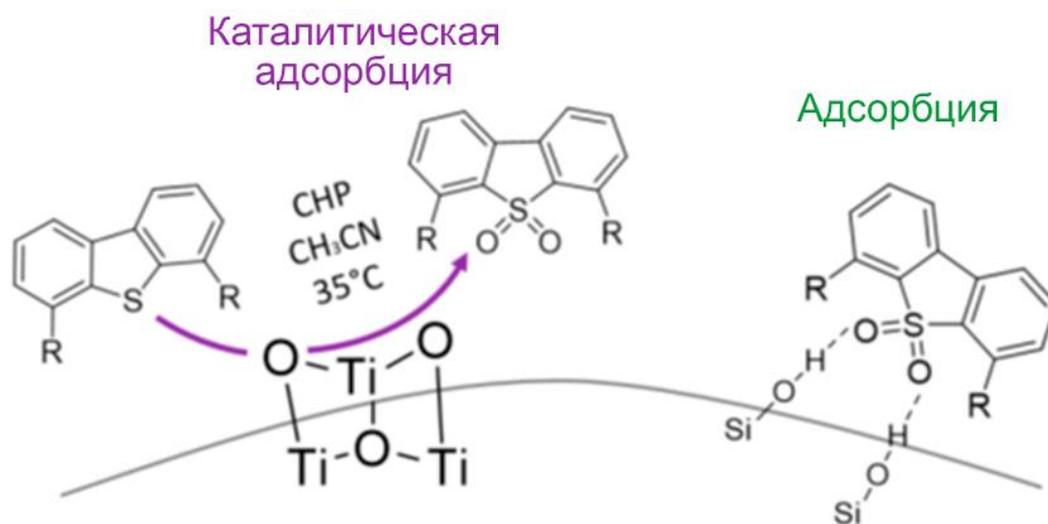


Рисунок 1.17. Схема адсорбционного окислительного обессеривания [14].

Указанный катализатор был использован для окисления таких соединений как дибензотиофен, 4-метилбензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен в мягких условиях при температуре 35°C. Катализатор сохраняет свою активность в 5 циклов окисления-регенерации, для регенерации катализатора и удаления продуктов адсорбции авторы предлагают промывку ацетоном.

Другим подходом к синтезу титансодержащего катализатора является введение титана в структуру носителя. Катализаторы Ti-SBA-15 (размер пор > 7 нм) были приготовлены постмодификацией поверхности титансодержащими хелатами (алкоксид/ацетилацетон). Это позволило диспергировать на поверхности тетраэдрические центры Ti^{4+} , а последующая гидрофобизация тетраметилдисилазаном позволила минимизировать адсорбцию продуктов окисления и продлить срок службы катализатора [109,110]. Указанные катализаторы с различным содержанием титана были исследованы в окислении модельных субстратов: бензотиофена (БТ), дибензотиофена (ДБТ), 4-метилдибензотиофена (4-МДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофена (4,6-ДМДБТ) [111]. Реакцию проводили при температуре 80°C с использованием избытка кумилгидропероксида в качестве окислителя. Согласно полученным результатам, катализаторы, полученные таким образом, показывают лучшие результаты по сравнению с аналогами, полученными методом пропитки. При этом независимо от природы

серосодержащих субстратов количественные выходы продуктов окисления были получены за 30 мин.

В работе [112] синтезированы катализаторы, содержащие оксид ванадия в качестве активной фазы, а в качестве носителей использованы как чистый SBA-15, так и промотированный алюминием либо галлием. Такое промотирование позволило авторам увеличить кислотность носителя и достичь лучшей дисперсии активной фазы. На примере окисления модельной смеси дибензотиофена показано, то активность катализаторов убывает в ряду $VO_x-Ga-SBA-15 > VO_x-Al-SBA-15 > VO_x-SBA-15$, а в присутствии наиболее активного катализатора полного окисления ДБТ удается достичь менее чем за 5 мин при температуре 60°C.

Влияние кислотных свойств катализатора на процесс окисления серосодержащих соединений изучали и в работе [113], где в качестве активной фазы использовали оксид молибдена с получением катализатора $MoO_3/SBA-15$. Наличие кислородных дефектов в структуре оксида молибдена обуславливает наличие Льюисовских кислотных центров, а эффективность окисления модельной смеси 4,6-диметилдибензотиофена растет с увеличением количества кислотных центров Льюиса. Также в работе показано, что добавление муравьиной кислоты в систему позволяет улучшить получаемые результаты, что авторы связывают с промотированием образования пероксокомплексов, а также стабилизацией окислителя.

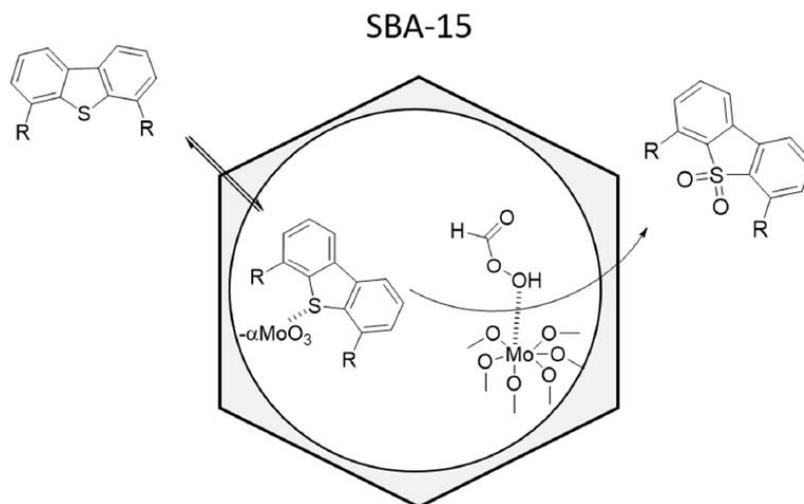


Рисунок 1.18. Схематическое изображение окисления диалкилдибензотиофена в присутствии катализатора $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ с использованием смеси пероксид водорода/муравьиная кислота. Активный пероксокомплекс молибдена участвует в переносе кислорода от надкислоты к субстрату, тогда как дефекты оксида молибдена, содержащие кислотные центры Льюиса, участвуют в координации серосодержащих соединений [114].

В качестве активной фазы могут использоваться различные переходные металлы, в частности, соединения железа. Так, в работе [115] приведен пример синтеза гетерогенного катализатора $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4\text{-SBA-15}$, содержащего фрагмент ионной жидкости. Такой катализатор, содержащий железо в анионе, позволяет достичь лучших результатов по сравнению с оксидом железа Fe_2O_3 . В оптимальных условиях окисления конверсия ДБТ в присутствии катализатора $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4\text{-SBA-15}$ достигает 94%.

Полиоксометаллаты зачастую используются в качестве активной фазы для катализаторов окислительного обессеривания, известно несколько стратегий иммобилизации полиоксометаллата на поверхности носителя SBA-15.

В работе [116] фосфорновольфрамовую кислоту добавляют в процессе синтеза носителя, а после прокаливания получают катализатор HPWA-SBA-15. В оптимальных условиях окисления при температуре 70°C и времени реакции 2 ч удается достичь конверсии ДБТ 97%. Однако следует отметить, что такая методика синтеза, предполагающая прокаливание образца, содержащего гетерополикислоту, будет приводить к разрушению структуры этой гетерополикислоты и к снижению активности катализатора.

Сохранить структуру полиоксометаллата можно путем его пришивки к аминофункционализованному SBA-15 реакцией нейтрализации. В работе [117] показано, что при иммобилизации фосфорномолибдованадиевой кислоты на аминофункционализованном носителе SBA-15 образуется более стабильный катализатор $\text{PMoV}_2/\text{SBA-15-NH}_2$ по сравнению с катализатором $\text{PMoV}_2/\text{SBA-15}$, полученным при иммобилизации гетерополикислоты на немодифицированный носитель. Указанный катализатор $\text{PMoV}_2/\text{SBA-15-NH}_2$ сохраняет свою активность как минимум в 6 циклах окисления, позволяя достигать полного окисления ДБТ за 2 часа при температуре 60°C .

Полиоксометаллаты могут быть иммобилизованы на поверхности SBA-15 за счет использования ионных жидкостей, ковалентно связанных с поверхностью носителя. Такой подход был применен авторами работы [118] для синтеза катализатора $\text{PMoV}_2\text{-ILSBA}$ (рис. 1.19).

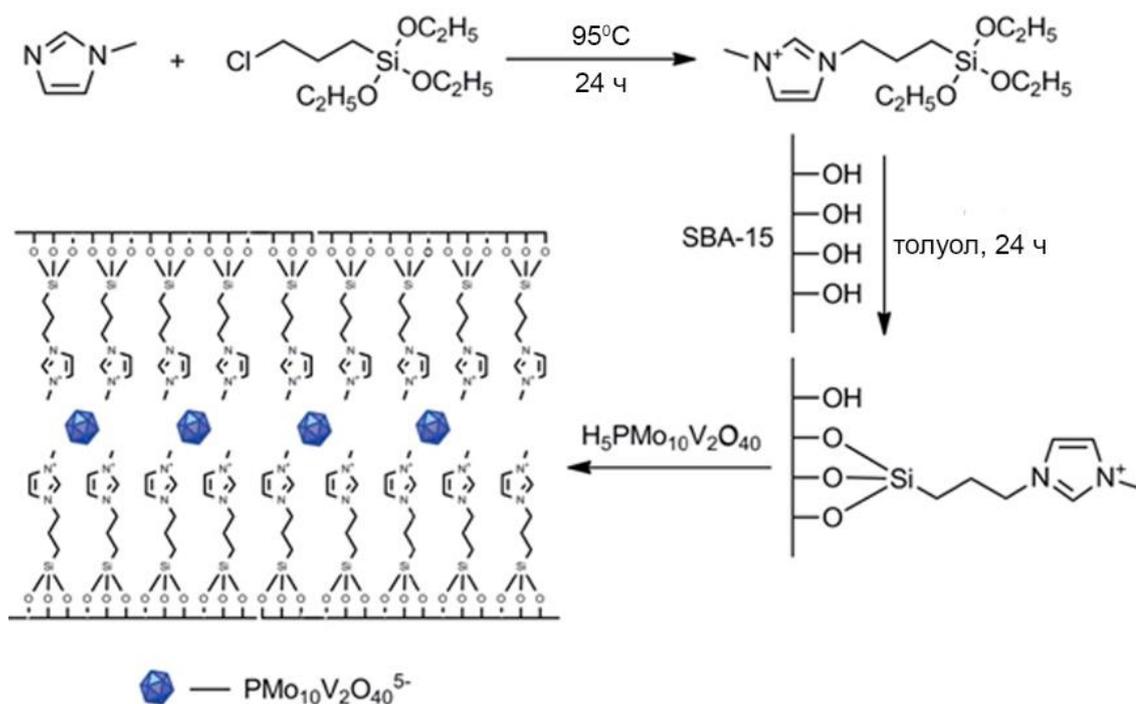


Рисунок 1.19. Схема синтеза катализатора $\text{PMoV}_2\text{-IL-SBA}$ [118]

Авторы исследовали влияние зависимости конверсии ДБТ от загрузки активной фазы и, согласно полученным результатам, при увеличении массовой доли полиоксометаллата с 10% до 30% конверсия ДБТ растет, тогда как дальнейшее увеличение массовой доли полиоксометаллата до 40% ведет к снижению конверсии ДБТ. В оптимальных условиях проведения процесса за

2 ч при температуре 60°C конверсия ДБТ составила 99,6%. Предложенный способ иммобилизации позволяет надежно связать полиоксометаллат с поверхностью носителя, благодаря чему активность катализатора сохраняется в 7 циклах окисления.

1.4 Каталитические системы для аэробного окислительного обессеривания

Использование кислорода воздуха в качестве окислителя является одним из наиболее интересных направлений в окислительном обессеривании. Такой доступный окислитель, как воздух, позволяет существенно упростить весь процесс окисления, а также снижает стоимость самой очистки. При этом исходное содержание серы в сырье перестает играть существенную роль на стоимость очистки, что позволяет применять метод аэробного окислительного обессеривания практически для любого типа сырья.

Вместе с тем на сегодняшний день отсутствуют катализаторы, которые бы позволили проводить процесс окисления в таких же мягких условиях (атмосферное давление, температура до 80°C) и с такой же высокой селективностью, как при использовании пероксида водорода. Более сложная активация кислорода воздуха требует повышенных температур, что приводит к побочным процессам окисления углеводородных компонентов.

Указанные выше преимущества кислорода воздуха перед другими известными и доступными окислителями стимулируют исследователей к поиску новых каталитических систем, способных за возможно короткое время и при возможно низкой температуре проводить окисление серосодержащих соединений. Ниже приведены примеры известных на сегодняшний день катализаторов для процесса аэробного окислительного обессеривания.

Благородные металлы

Благородные металлы широко используются в различных каталитических процессах, в том числе связанных с окислением спиртов и олефинов молекулярным кислородом [119], а также в последнее время используются и для аэробного окислительного обессеривания.

Так, в работе [120] синтезированы следующие катализаторы на основе оксида церия $1.5\%Pt/CeO_2$, $2.8\%Au/CeO_2$ и $1.5\%Pd/CeO_2$ для окисления серосодержащих соединений в диоксид серы. В присутствии синтезированных катализаторов удается достичь конверсии модельной смеси бензотиофена более 90% за 3 ч реакции при температуре $300^\circ C$. При этом понижение температуры процесса с одной стороны позволяет минимизировать протекание побочных реакций, а с другой – ведет к быстрому отравлению катализаторов.

В работе [121] проводили исследование активности и селективности ряда катализаторов, в том числе с использованием распространенного палладия на угле (Pd/C). Аэробное окисление проводили в мягких условиях (температура до $100^\circ C$, давление до 10 атм). Согласно полученным результатам, в указанных условиях происходит окисление значительного количества алкилароматических соединений, а селективность окисления серодержащих соединений составляет не более 20%.

Наночастицы золота, нанесенные на поверхность диоксида титана исследовали в работе [122]. Использование нитрида углерода в процессе синтеза позволила авторам не только равномерно диспергировать наночастицы золота на поверхности носителя, но и существенно повысить термическую устойчивость катализатора. В присутствии синтезированного катализатора Au/TiO_2 удается достичь конверсии ДБТ 97% за 6 ч при температуре $120^\circ C$.

Наночастицы платины, диспергированные на гексагональном нитриде бора, изучали в работе [123]. Показано, что за счет переноса заряда наночастицы платины приобретают положительный заряд, что позволяет повысить активность синтезированного катализатора и достигать конверсии ДБТ 98,3% за 6 часов окисления при температуре $130^\circ C$.

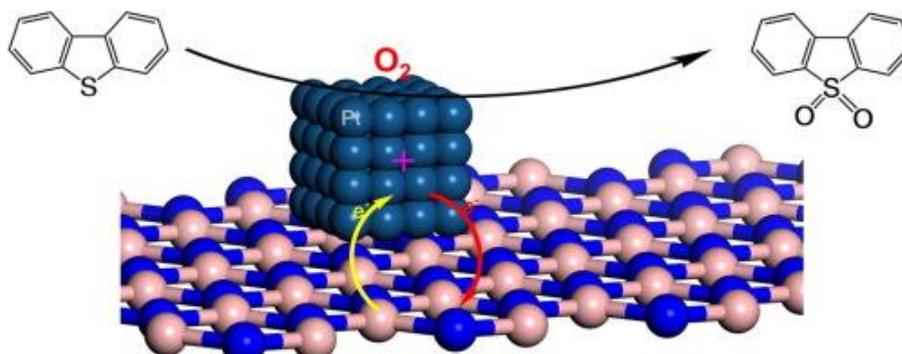


Рисунок 1.20. Схема переноса заряда между поверхностью и наночастицами платины в аэробном окислении дибензотиофена [123]

Использование наночастиц платины, нанесенных на наноллисты оксида ванадия, позволяет смягчить условия процесса и достигать конверсии ДБТ 99% при уменьшенной температуре 110°C и времени реакции 5 ч [124]. При этом катализатор сохраняет свою активность в 7 циклах повторного использования.

Следует отметить, что применение таких катализаторов сопряжено с высокой стоимостью благородных металлов, а также проблемами их дезактивации за счет взаимодействия с серосодержащими соединениями. Поэтому интерес представляют катализаторы на основе более доступных металлов.

Оксиды металлов

Интересной альтернативой металлам платиновой группы может служить применение оксидов переходных металлов, когда в зависимости от типа металла, его состава и строения механизм активации кислорода и условия окисления могут существенно отличаться.

В работах [125–127] показано применение смешанных оксидов молибдена и ванадия для аэробного окисления серосодержащих соединений. В реакторе проточного типа показана возможность окисления тиофена при температурах порядка 250-350°C.

Похожие результаты были получены в работах [128,129] с применением в качестве катализаторов смеси оксидов меди, цинка и алюминия. Такой трехкомпонентный катализатор позволяет достигать конверсии тиофена 96% при температуре 300°C.

Следует отметить, что при таких повышенных температурах возможно протекание значительного количества побочных процессов, связанных с окислением углеводородных компонентов. Поэтому ряд работ был направлен на поиск металлоксидных катализаторов, позволяющих проводить аэробное окисление серосодержащих соединений в существенно более мягких условиях при температурах до 150°C.

Авторы работы [130] синтезировали катализатор, представляющий собой наночастицы оксида ванадия. В оптимальных условиях удается достичь конверсии ДБТ за 6 ч при температуре 120°C.

Наночастицы оксида ванадия, содержащие металл в переменной валентности, использовали в работе [131]. Показано, что наличие кислородных дефектов позволяет активировать кислород воздуха за счет образования активного супероксидного радикала, который далее образует пероксокомплекс ванадия (рис. 1.21). Степень удаления ДБТ из модельного топлива составила 99,7% за 4 часа окисления при температуре 120°C.

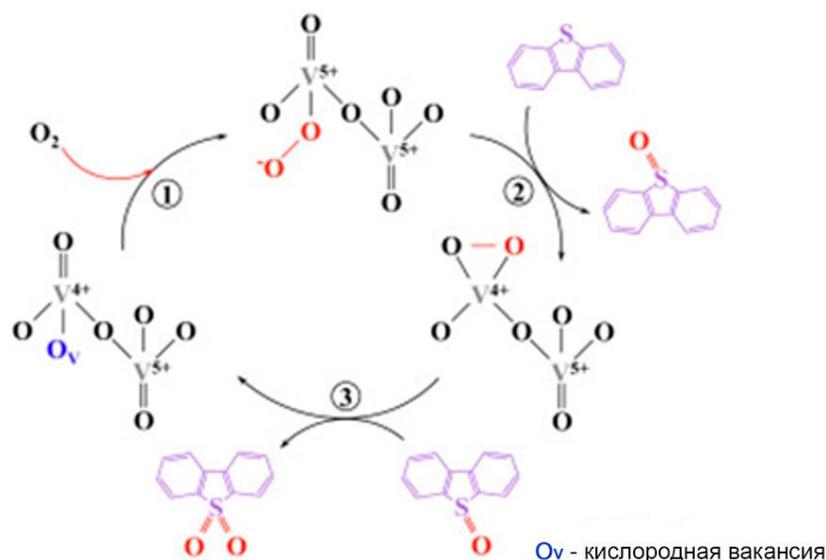


Рисунок 1.21. Схема аэробного окисления дибензотиофена в присутствии наночастиц оксида ванадия [131]

Недавно было показано, что наличие вольфрама в промежуточной степени окисления в составе катализатора также позволяет эффективно активировать кислород воздуха [132]. Авторы работы синтезировали материал 3DOM WO_x, содержащий вольфрам в промежуточной степени окисления +5, который при взаимодействии с кислородом воздуха способствует

образованию супероксидного радикала (рис. 1.22). Благодаря нанопористой структуре катализатора удается минимизировать стерические затруднения и достичь конверсии такого субстрата, как 4,6-диметилдобензотиофен равного 99% за 4 ч при температуре 120°C.

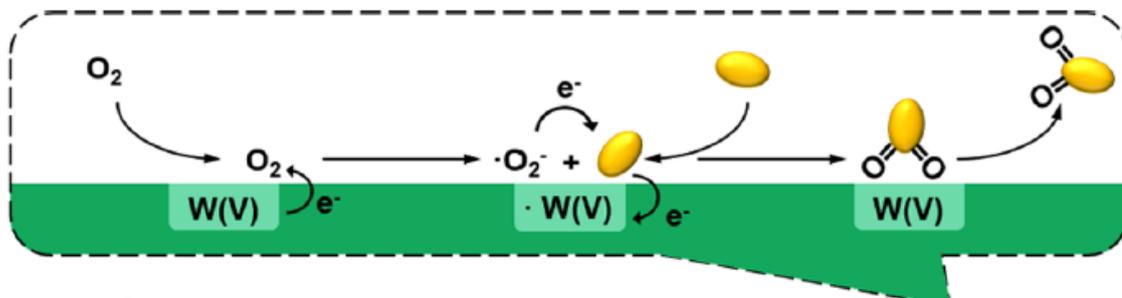


Рисунок 1.22. Схема аэробного окисления в присутствии катализатора 3DOM WO_x [132]

Еще более мягких условий проведения процесса удалось достичь авторам работы [133] синтезом биметального катализатора, содержащего оксиды церия и молибдена. Синтезированный катализатор Ce-Mo-O позволяет проводить аэробное окисление серосодержащих субстратов уже при температуре 80°C. Согласно авторам, существенного снижения температуры процесса удастся достичь за счет промотирования катализатора церием, позволяющим генерировать образование супероксидных радикалов в более мягких условиях. Полного окисления ДБТ в присутствии синтезированного катализатора удастся достичь за 6 ч окисления.

Другим примером применения смешанных оксидов для аэробного окисления дибензотиофена являются кобальт-молибденовые катализаторы [134,135]. Согласно результатам исследования, структура катализатора оказывает существенное влияние на получаемые результаты. Так, в присутствии нанолитов Co-Mo-O удастся достичь 100% конверсии ДБТ за 4 ч при 100°C, тогда как в присутствии наностержней Co-Mo-O конверсия ДБТ не превышала 50% за 6 ч.

Замена кобальта на марганец позволяет частично восстановить молибден и способствует образованию дефектов на поверхности катализатора.

Полученный катализатор Mn-Mo-O в оптимальных условиях (100°C, 4 ч) позволяет достигать полного окисления ДБТ [136].

Зачастую оксиды переходных металлов, проявляющие каталитическую активность в аэробном окислительном обессеривании, обладают низкой площадью поверхности, что приводит к неэффективному использованию оксида металла. Одним из подходов для повышения эффективности использования катализатора является иммобилизация активных центров на носителе с высокой площадью поверхности и пористой структурой с размерами пор, достаточными для диффузии субстрата к активным центрам.

Известны примеры синтеза катализаторов на основе оксида алюминия, широко используемого в промышленности в качестве носителя. В работах [137–139] показано применение катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащих в качестве активной фазы оксиды кобальта и марганца. Показано, что в присутствии катализатора $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ удается снизить содержание серы в легком газойле на 80% при температуре 100°C.

Оксид ванадия, нанесенный на мезопористый оксид кремния типа SBA-15, описан в работе [140]. Механизм активации кислорода, согласно авторам, также предполагает образование супероксидного радикала при взаимодействии с ванадием в промежуточной степени окисления. В сочетании с экстракцией ионной жидкостью авторам работы удалось добиться снижения содержания ДБТ в модельном топливе на 99,3% при температуре 120°C за 4 ч.

В качестве активной фазы широко используются соединения вольфрама. Оксид вольфрама, нанесенный на магнитный мезопористый оксид кремния, позволяет проводить аэробное окисление в мягких условиях при температуре 120°C [141]. Согласно предложенной схеме окисления, роль вольфрама заключается не только в образовании супероксидных радикалов, но и в образовании активных пероксокомплексов, которые окисляют серосодержащие соединения (рис. 1.23). В оптимальных условиях, 99% конверсии ДБТ удалось достичь за 8 часов окисления.

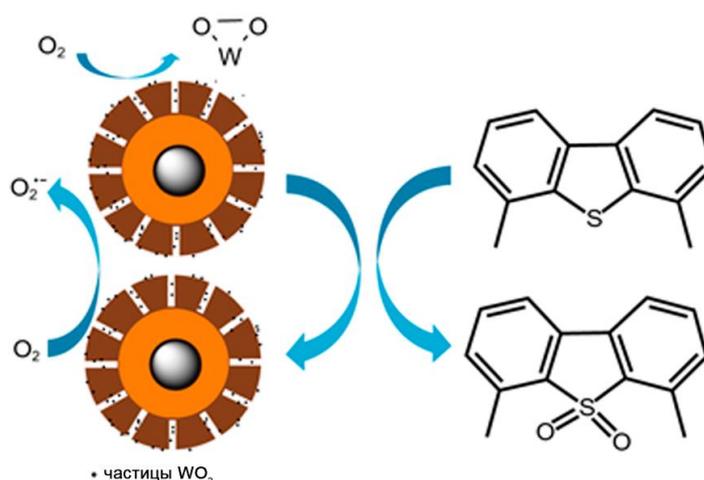


Рисунок 1.23. Схема аэробного окисления дибензотиофена в присутствии катализатора $\text{WO}_3/\text{MMS-500}$ [141]

Интересный пример катализатора был представлен в работе [142], в которых активная фаза в виде оксида молибдена была нанесена на гидрофобный носитель, представляющий собой металлоорганический каркас. При этом для придания магнитных свойств в состав катализатора дополнительно был включен смешанный оксид железа Fe_3O_4 . Применение синтезированного катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{MOF-199}$ в сочетании с экстракцией позволяет значительно смягчить условия проведения процесса и достичь глубокого обессеривания модельного топлива, содержащего ДБТ, за 45 мин окисления при 50°C . Дальнейшая модификация катализатора вольфрамом ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{W-MoO}_3@\text{MOF-199}$) позволила достичь полного окисления ДБТ уже при 40°C [143].

В качестве носителя для катализаторов аэробного окисления серосодержащих соединений применялся графеноподобный нитрид бора ($g\text{-BN}$) [144,145]. Наноконпозиты оксида ванадия и слоистых наночастиц нитрида бора также проявляют высокую каталитическую активность, позволяя достигать полного окисления ДБТ при 120°C за 4 часа [144].

Полиоксометаллаты

Полиоксометаллаты (ПОМ) как класс широко используются в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений не только пероксидом водорода и алкилпероксидами, но также и кислородом воздуха. Несмотря на широкий спектр известных структур указанных соединений, наибольшее

количество работ посвящено использованию ПОМ типа Кеггина в качестве катализаторов аэробного окисления за счет простоты синтеза, а также коммерческой доступности.

В работе [146] проводили окисление модельных смесей серосодержащих соединений молекулярным кислородом в присутствии полиоксометаллата состава $H_8PV_5Mo_7O_{40}$ (НРА-5). Согласно полученным результатам при температуре 120°C , времени реакции 6 ч и давлении чистого кислорода 20 бар серосодержащие соединения окисляются до сульфатов и сульфокислот, которые легко извлекаются в водную фазу, позволяя достигать степени обессеривания модельного топлива 99%.

Гетерополиоксокислота состава $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ позволяет достигать исчерпывающего окисления дибензотиофена в аналогичных условиях, но за более короткое время реакции (120°C , 2 ч, давление кислорода 20 бар) [147]. Согласно данным автора работы, в основе механизма окисления лежит процесс окисления серосодержащего субстрата полиоксометаллатом, при котором происходит восстановление атомов ванадия до степени окисления +4, который далее окисляется кислородом воздуха с восстановлением исходной структуры (рис. 1.24).

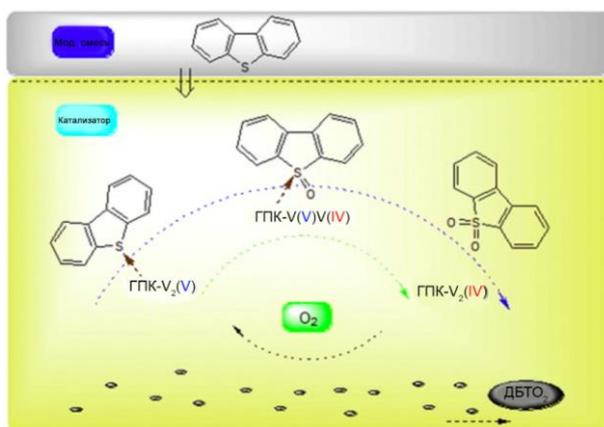


Рисунок 1.24. Предполагаемая схема окисления ДБТ кислородом в присутствии катализатора $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ [147]

Как и в случае с окислительным обессериванием пероксидом водорода, при аэробном окислении серосодержащих соединений широко используют катализаторы на основе полиоксометаллатов, содержащих в качестве

противоиона катионы четвертичного аммония. Такой подход улучшает диффузию субстрата к активным центрам катализатора, а также повышает адсорбцию субстрата [148,149].

Так, в работе [150] был предложен катализатор, представляющий собой амфифильный полиоксометаллат пероксованадия состава $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_5[PMo_{10}V_2O_{38}(O_2)_2]$. Использование такого катализатора, способного к образованию обратных мицелл, позволило достичь конверсии ДБТ 98% за 4 ч при температуре 70°C и атмосферном давлении молекулярного кислорода.

Катион имидазолия был предложен авторами [151] при синтезе амфифильного катализатора $[C_4VIM]_5PMo_{10}V_2O_{40}$, который в оптимальных условиях (5 ч, 120°C) позволяет снижать содержание ДБТ в модельном топливе на 98,9%.

Учитывая высокую стоимость полиоксометаллатов и относительно низкую площадь поверхности данных соединений ($<10 \text{ м}^2/\text{г}$), целесообразно использовать катализаторы на основе иммобилизованных на носителе полиоксометаллатов, что позволит повысить доступность активных центров, а также минимизировать вымывание ПОМ в процессе окисления.

Ионную жидкость на основе фосфорномолибденовой кислоты $[(C_8H_{17})_3NCH_3]_3PMo_{12}O_{40}$ наносили на поверхность мезопористого силиката с магнитными свойствами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@mSiO_2$ в работе [152]. Синтезированный катализатор позволяет достигать 100% удаления ДБТ из модельного топлива за 5 ч окисления при температуре 120°C. Достоинством синтезированного катализатора является простота его отделения от реакционной смеси с использованием магнита, катализатор сохраняет свою активность как минимум 4 цикла.

Известен пример использования мезопористого силиката типа MCM-41 в качестве носителя для иммобилизации полиоксометаллатов. Авторы работы [153] предложили новый композитный материал, в котором ванадийзамещенный полиоксометаллат типа Кеггина был закреплен на

амифункционализированном носителе Ce-MCM-41, содержащем атоме церия. В оптимальных условиях уже при температуре 80°C удается достичь степени обессеривания модельного топлива, содержащего ДБТ, 99,26%. Согласно авторам, механизм реакции предполагает активацию кислорода за счет окисления церия с последующим образованием пероксокомплекса, который далее окисляет серосодержащий субстрат (рис. 1.25).

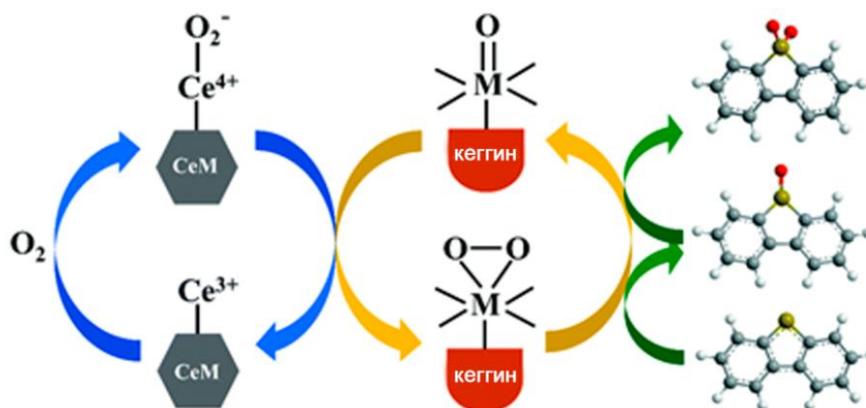


Рисунок 1.25. Предполагаемый механизм окисления ДБТ в присутствии катализатора PW₉V₃/APTES-CeM-50 [153]

Помимо полярных силикатов в качестве носителей применяются углеродсодержащие материалы с развитой системой пор и высокой площадью поверхности.

Липофильный декаванадат [(C₈H₁₇)₃NCH₃]₃N₃V₁₀O₂₈ был иммобилизован на поверхность мезопористого нитрида углерода g-C₃N₄ в работе [154]. Благодаря пористой структуре носителя удается достичь высокой дисперсности полиоксометаллата. Высокая конверсия ДБТ достигается в присутствии синтезированного катализатора при температуре 120°C и времени окисления порядка 6 ч.

Похожий катализатор в работе [155], представляющий собой ионную жидкость состава [C₈mim]₃N₃V₁₀O₂₈, нанесенную на графеноподобный нитрид бора, позволяет проводить селективное окисление ДБТ в конкурентной среде, содержащей олефины и алкилароматические соединения. Полное окисление ДБТ достигается за 4 ч окисления при температуре 120°C.

Комплексы переходных металлов

Комплексы переходных металлов с различными органическими лигандами являются еще одним классом соединений, широко применяемых в качестве катализаторов аэробных процессов, в том числе при окислении серосодержащих соединений.

Комплексы железа с порфирином описаны в работе [156] для окисления модельной смеси, содержащей ДБТ, молекулярным кислородом. Полного окисления ДБТ в присутствии синтезированного катализатора удается достичь за 2,5 ч окисления при температуре 120°C и давлении кислорода 0,5 МПа. Показано, что введение в порфириновое кольцо электроноакцепторных заместителей ведет к увеличению активности катализатора. Согласно авторам работы возможный механизм реакции включает в себя образование интермедиата $\text{Por-Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (рис. 1.26):

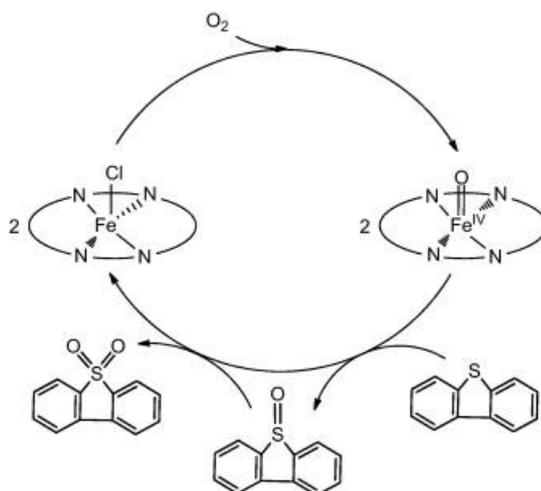


Рисунок 1.26. Механизм окисления дибензотиофена кислородом в присутствии комплекса железа с порфирином [156]

Комплекс тетранитрофталоцианина железа проявляет большую активность по сравнению с порфириновым комплексом, позволяя достигать полного окисления ДБТ за 2 ч при температуре 100°C и давлении кислорода 0,3МПа [157]. Как и в случае с порфирином, замена электроакцепторных групп на электронодонорные ведет к снижению активности катализатора.

Еще более высокую эффективность проявил фталоцианин кобальта, синтезированный авторами работы [158]. В комбинации с экстракцией ионной жидкостью конверсия ДБТ составила более 90% за 2 часа реакции уже при комнатной температуре.

Иммобилизация фталоцианинсодержащих катализаторов позволяет получать стабильный и активный гетерогенный катализатор [159–161].

Безметалльные каталитические системы

Значительное количество работ в последнее время посвящено использованию безметалльных каталитических систем, таких как графены [162], нитриды бора или углерода [163–165], карбиды бора [166], пористые полимеры [167] и т.д. Преимуществом таких катализаторов является отсутствие дорогостоящих металлов при сопоставимой активности в аэробном окислительном обессеривании. Механизм действия таких катализаторов основан на наличии дефектов в их структуре, а также кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, позволяющих эффективно активировать молекулярный кислород [168].

Так, в работе [166] использовали в качестве катализатора слоистый карбид бора (B_4C), в присутствии которого удается достичь конверсии ДБТ 99% за 8 часов окисления при температуре 130°C.

В работе [162] показано применение восстановленного оксида графена в качестве катализатора аэробного окислительного обессеривания. Согласно авторам, наличие карбонильных групп и дефектов структуры является необходимым фактором для активации кислорода. При этом альфа-атом углерода, расположенный рядом с карбонильной группой, связывается с кислородом, после чего происходит его активация с образованием с образованием анион-радикалов (рис. 1.27). В присутствии указанного катализатора удается достичь полного окисления ДБТ за 2 часа окисления при температуре 150°C.

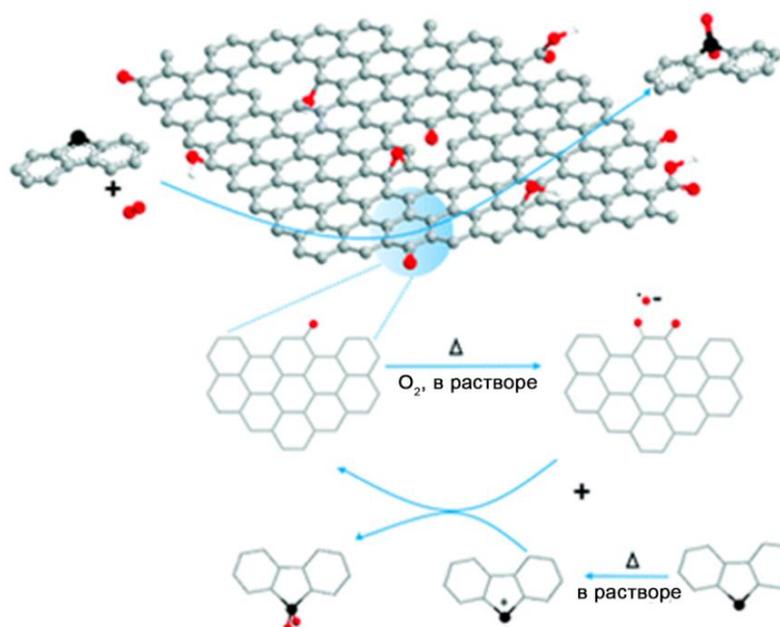


Рисунок 1.27. Предполагаемый механизм активации кислорода восстановленным оксидом графена [162]

Коммерчески доступные нанотрубки углерода использовали в качестве катализаторов для окисления ДБТ в работе [32]. Показано, что степень графитизации является ключевым фактором, определяющим активность катализатора. В оптимальных условиях удастся достичь полного удаления ДБТ из модельного топлива уже за 40 мин окисления при температуре 150°C.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет утверждать, что ключевым элементом для развития процесса окислительного обессеривания является катализатор, позволяющий проводить окисление серосодержащих соединений с высокой селективностью, и активностью по отношению к различным классам сероорганических субстратов, присутствующих в нефтяном сырье.

Традиционные катализаторы представляют собой, как правило, соединения переходных металлов, таких как молибден, вольфрам или ванадий, либо содержат кислоты Бренстеда, способные к образованию активных надкислот в присутствии пероксида водорода или алкилпероксидов. В большинстве своем известные катализаторы позволяют достигать высокой конверсии дибензотиофена (> 90%) за длительный период окисления (> 1 ч), при этом значительная часть из известных катализаторов испытывалась на модельных смесях серосодержащих соединений в нормальных алканах, где

отсутствуют проблемы побочных процессов окисления таких углеводородных компонентов, как нафтены, алкилароматические соединения и т.д. В случае использования кислорода, как правило, используются сложные каталитические системы, предполагающие длительный процесс синтеза. При этом для исчерпывающего окисления модельной смеси ДБТ требуются еще более длительный период окисления (более 2 ч), чем в случае использования пероксида водорода в качестве окислителя. Поиск новых каталитических систем для процесса окислительного обессеривания с использованием различных окислителей продолжается и в настоящее время.

Важно отметить, что поиск каталитической системы должен учитывать природу окислителя и быть направлен на активацию окислителя таким образом, чтобы обеспечить наименьшее время окисления серосодержащих соединения в наиболее мягких условиях, что позволит в свою очередь минимизировать возможные побочные процессы окисления углеводородных компонентов топлив. При этом важно, чтобы катализатор имел длительный срок службы до регенерации, а также сохранял свою активность на протяжении как можно большего количества циклов окисление/регенерация. Так, в случае использования пероксида водорода интерес представляют комбинированные каталитические системы, в которых совмещены два типа каталитически активных центра: соединения переходных металлов, способные к образованию активных пероксокомплексов, а также кислоты Бренстеда, способные к образованию надкислот. Такой подход может существенно сократить время окисления, упрощая в будущем масштабирование в проточных системах. В случае аэробного окислительного обессеривания необходимо, чтобы катализатор проявлял активность при использовании кислорода воздуха, а не чистого молекулярного кислорода, применение которого для окисления топлив в промышленных масштабах связано с высокими рисками образования взрывоопасных смесей. При этом переходя от использования молекулярного кислорода к кислороду воздуха важно разработать такой состав катализатора, который позволит сохранить

мягкие условия проведения процесса (температура до 130°C) и проводить окисление модельного ДБТ за возможно короткое время. Важно отметить, что в литературе мало систематических работ, посвященных применению разработанных каталитических систем, проявляющих высокую активность в окислении модельных смесей, для окислительного обессеривания реальных нефтяных фракций. Переход от использования катализатора для окисления модельных смесей к его применению для процесса окислительного обессеривания реальных углеводородных фракций в аналогичных условиях позволит получить знания о селективности процесса, возможных ограничивающих факторах, что может быть использовано при создании промышленных технологий окислительной сероочистки различных типов углеводородного сырья.

Решению данных задач и посвящена настоящая работа.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Методики приготовления катализаторов

Синтез MCM-41

Мезопористый носитель MCM-41 синтезировали согласно следующей методике [169]: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ, 9,096 г) растворяли в дистиллированной воде (424 мл); к полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли 25% водный раствор аммиака (34,87 мл), после чего смесь оставляли перемешиваться на полчаса при 30°C. Тетраэтоксисилан (ТЭОС, 37,2 мл) добавляли по каплям к полученному раствору в течение 30 минут и затем перемешивали смесь при комнатной температуре 4 ч, после чего оставляли ее на 24 ч при комнатной температуре. Полученный гель имел следующий состав: $6.7\text{SiO}_2/\text{ЦТМАБ}/18\text{NH}_3/995\text{H}_2\text{O}$. Его выдерживали при 100°C в течение 24 ч в сушильном шкафу. Полученный осадок отфильтровали, промыли 3 раза дистиллированной водой до отсутствия ионов брома в маточном растворе. Мезопористый силикат сушили при комнатной температуре 24 ч и выдерживали в сушильном шкафу по 4 ч при температуре 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, а затем прокаливали в токе воздуха при 550°C в течение 5 ч при скорости нагрева 5°C/мин [170].

Синтез SBA-15

Мезопористый носитель SBA-15 получали по следующей методике [171]: на первом этапе 12,9 г Pluronic P123 растворяли в 486 мл 1,6 М раствора соляной кислоты при 30°C. Затем, температуру реакционной смеси поднимали до 40°C и в течение двух часов по каплям добавляли 34,72 г ТЭОС. После перемешивания в течение суток при 40°C смесь переносили в автоклав и выдерживали еще сутки при 100°C. Полученный белый осадок промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили в температурном интервале 80-110°C с постепенным поднятием температуры каждые 4 ч (общее время сушки составило 16 ч). Полученный мезопористый SBA-15 отжигали при 550°C в течение 5 ч со скоростью нагрева 5°C/мин [172].

Синтез Al-SBA-15

Синтез Al-SBA-15 проводили согласно методике, представленной в статье [173]: 10 г SBA-15 (0,1666 моль) и 0,68 г изопропоксида алюминия (0,00325 моль) растворяли в 400 мл соляной кислоты (0,075 М) при комнатной температуре. Полученную смесь перемешивали в течение 15 ч. Затем смесь фильтровали, сушили 4 ч при 80°C и 4 ч при 90°C, после чего отжигали 2 ч при 300°C и 4 ч при 550°C [172].

Каталитические системы, содержащие соединения переходных металлов

Катализаторы на основе MCM-41 (п. 3.1.1.1)

Модификацию MCM-41 проводили методом пропитки в водных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, и NH_4VO_3 [170]. Для этого 1 г MCM-41 помещали в раствор прекурсора на 30 минут для старения и затем выдерживали сутки при 80°C для полного удаления воды. Затем катализаторы прокаливали при 500°C в течение 5 ч (скорость нагрева – 5°C/мин).

Катализаторы на основе SBA-15 и Al-SBA-15 (п. 3.1.1.2.1)

Модификацию SBA-15 и Al-SBA-15 проводили методом пропитки водными растворами $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$ (HPMo) [172]. Для этого 1 г носителя помещали в раствор прекурсора и перемешивали при 60°C в течение двух часов. Затем полученный катализатор оставляли сушиться на сутки при 80°C для полного удаления воды и выдерживали при 500°C в течение 5 ч (скорость нагрева – 5°C/мин).

Гидрофобные катализаторы на основе SBA-15 (п. 3.1.1.2.2)

Для получения гидрофобных катализаторов на основе SBA-15 предварительно синтезировали материалы $\text{Et}_3\text{N-SBA-15}$ и $\text{H}_3\text{N-SBA-15}$ [174].

Синтез $\text{Et}_3\text{N-SBA-15}$. Смесь SBA-15 и 3-хлоропропилтриэтоксисилана в сухом толуоле кипятили с обратным холодильником при 95-105°C в течение 15 ч. Затем, отфильтровали осадок, промыли дважды 20 мл четыреххлористого углерода и высушили на роторном испарителе при 80°C. Кватернизацию триэтиламиноом проводили в течение 48 ч по следующей методике: смесь хлорсодержащего SBA-15 с триэтиламиноом кипятили в толуоле с обратным

холодильником при 90-95°C; после реакции осадок фильтровали на стеклянном фильтре, дважды промывали 20 мл четыреххлористого углерода и сушили на роторном испарителе.

Синтез $\text{H}_3\text{N-SBA-15}$. Смесь SBA-15 и 3-аминопропилтриэтоксилиана в сухом толуоле кипятили с обратным холодильником при 90-95°C в течение 15 ч. Затем, отфильтровали осадок, промыли дважды 20 мл четыреххлористого углерода и дважды ацетонитрилом. Затем полученный осадок сушили на роторном испарителе при 80°C. Далее поверхность протонировали, перемешивая синтезированный материал в 0,05 М растворе соляной кислоты в течение 3 ч. Полученное вещество фильтровали на стеклянном фильтре, промывали водой до нейтральной реакции и сушили на роторном испарителе.

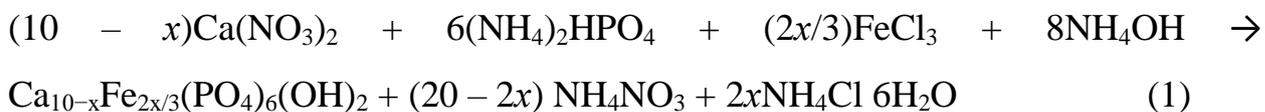
Синтез молибденсодержащих катализаторов. Рассчитанное количество гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Параллельно к носителю добавляли 15 мл дистиллированной воды и перемешивали смесь на водяной бане при 60°C в течение 20 мин, после чего приливали к ней раствор гептамолибдата аммония и оставляли перемешиваться на сутки. После этого осадок отделяли от маточного раствора на стеклянном фильтре, дважды промывали 20 мл четыреххлористого углерода, два раза 20 мл ацетонитрила, а затем водой до полного удаления остатков физически адсорбированного гептамолибдата аммония. После этого полученный катализатор сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 80-110°C, повышая температуру на 10°C каждые 4 ч. Общее время сушки составило 16 ч.

Катализаторы на основе галлуазита (п. 3.1.1.3)

К предварительно приготовленным водным растворам $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, нагретым до 60°C, добавляли 1 г галлуазита, диспергированного в 10 мл воды. Смесь оставляли на 1 ч в ультразвуковой бане, после чего смесь нагревали при 80-110°C в течение 16 ч для удаления воды. Затем полученные катализаторы нагревали до 550°C (5°C/мин) и прокаливали в течение 5 ч [175].

Катализаторы на основе гидроксипатитов (п. 3.1.1.4)

Мезопористые порошки гидроксипатитов (Fe-НА) с химической формулой $\text{Ca}_{10-x}\text{Fe}_{2x/3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x = 0; 0,005; 0,05; 0,1; \text{ и } 0,2$) были синтезированы по реакции (1) методом мокрого осаждения [176].



Раствор гидрофосфата аммония добавляли по каплям в растворы нитрата кальция и хлорида железа при постоянном перемешивании с использованием верхнеприводной стеклянной мешалки. Значение pH реакционной смеси поддерживали на уровне 11-12 путем добавления водного раствора аммиака. Порошки созревали в маточном растворе в течение 21 суток при температуре 25°C для полной кристаллизации осадка [177]. Полученные порошки фильтровали, трижды промывали деионизированной водой и сушили при 60°C в течение 24 ч. Порошки подвергали термообработке при 600 и 900°C в течение 1 часа на воздухе для кристаллизации основных фаз.

Регенерацию катализатора проводили промывкой ацетоном от продуктов окисления с последующей сушкой при 100°C до полного удаления воды и ацетона.

Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов (п. 3.1.1.5)

Пористый ароматический каркас PAF-30 был синтезирован по реакции перекрестного сочетания Сузуки между тетра-кис-[4-бромфенил]метаном и 4,4'-бифенилдиборной кислотой согласно методике, описанной в [178,179]. Катализаторы PAF-30-W(a), PAF-30-W(b) и PAF-30-Mo были синтезированы пропиткой PAF-30 ацетонитрильным раствором $\text{W}(\text{CO})_6$ при температуре 80°C (PAF-30-W(a)), или раствором $\text{W}(\text{CO})_6$ или $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в мезитилене (PAF-30-W(b) и PAF-30-Mo, соответственно) при температуре 155°C. Количество $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и PAF-30 были использованы, исходя из расчета получения катализаторов с содержанием 15 масс.% металла. Процедура синтеза катализатора, на примере синтеза PAF-30-Mo, включала растворение 486 мг $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в 40 мл мезитилена при температуре 100°C в атмосфере аргона; затем

добавляли 1,0 г PAF-30 и полученную суспензию перемешивали при 155°C в течение 5 ч [180]. После этого реакционной смеси давали остыть до комнатной температуры и фильтровали для получения твердого продукта PAF-30-Mo. Для удаления следов растворителя, непрореагировавшего $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и возможных примесей на поверхности катализатора осадок несколько раз промывали толуолом и гексаном, а затем сушили в вакууме при температуре 50°C. В случае синтеза PAF-30-W(a) и PAF-30-W(b) использовали 1,0 г PAF-30, 338 мг $\text{W}(\text{CO})_6$ и 40 мл ацетонитрила или мезитилена, соответственно.

Каталитические системы с Бренстедовскими кислотными центрами (п. 3.1.2)

Сульфонирование PAF-30 проводили с использованием раствора хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане. PAF-30 (500 мг) суспендировали в дихлорметане (25 мл) и охлаждали суспензию до 0°C [181]. Рассчитанное количество хлорсульфоновой кислоты медленно добавляли в реакционную среду, после добавления всей хлорсульфоновой кислоты смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре. После завершения реакции суспензию выливали в лед, твердый продукт фильтровали, дважды промывали водой и дважды ТГФ и высушивали в вакууме.

Комбинированные каталитические системы с двумя типами активных центров

Ионные жидкости, содержащие соли Mo, W, V (п. 3.1.3.1.1)

Синтез катализаторов проводился согласно схеме, приведенной на рисунке 2.1 [182].

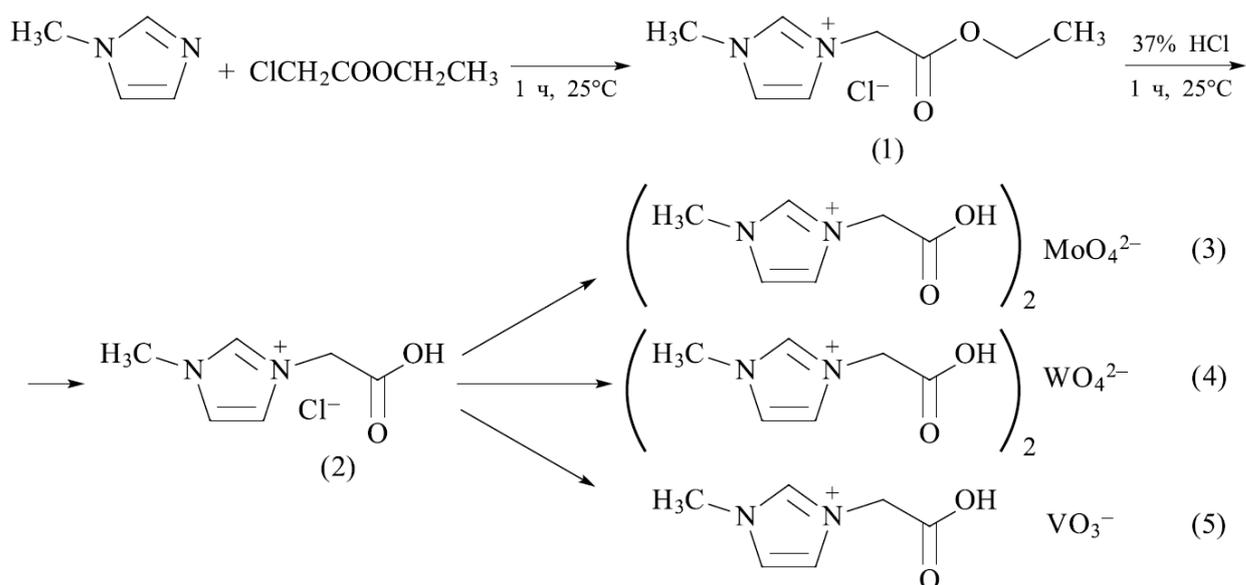


Рисунок 2.1. Синтез ионных жидкостей, содержащих кислотные центры Бренстеда в катионе и атом переходного металла в анионе

Синтез 3-(2-этокси-2-оксоэтил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий хлорида (ИЖ-1). Реакцию кватернизации проводили согласно методике, описанной в [183]. Продукт анализировали методами ЯМР и ESI-MS. Спектр ЯМР ^1H (DMSO, 400 МГц): $\delta = 1.20\text{--}1.23$ м (3H), 3.85–3.92 с (3H), 4.15–4.20 м (2H), 5.38 с (2H), 7.82–7.84 м (2H), 9.41 с (1H). ESI-MS: $m/z = 169$.

Синтез 3-(карбоксиметил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий хлорида (ИЖ-2). ИЖ-1 подвергали гидролизу в избытке 37%-ного водного раствора соляной кислоты [183]. Продукт анализировали методами ЯМР и ESI-MS. Спектр ЯМР ^1H (DMSO, 400 МГц): $\delta = 3.90$ с (3H), 5.16 с (2H), 7.74–7.76 д (2H), 9.26 с (1H). ESI-MS: $m/z = 141$.

Реакции обмена 3-(карбоксиметил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий хлорида (ИЖ-2) с солями переходных металлов с получением ИЖ-3–(ИЖ)-5. Водный раствор ИЖ-2 (0,5 г ИЖ-2, в 5 мл дистиллированной воды) добавляли по каплям к 10 мл водного раствора соли переходного металла (количество молибдата и вольфрама натрия рассчитывали исходя из мольного соотношения ИЖ-2:соль металла, равного 2:1, для ванадата натрия – 1:1). Полученный осадок отделяли от маточного раствора, промывали водой до полного удаления хлорид-ионов, и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов. ESI-MS: $m/z = 141$.

Ионная жидкость, содержащая фрагмент никотиновой кислоты (п. 3.1.3.1.2)

Синтез ионной жидкости, содержащей фрагмент никотиновой кислоты, проводили согласно схеме, приведенной на рисунке 2.2 [184]: к 1,23 г никотиновой кислоты, растворенной в ДМСО, добавляли стехиометрически рассчитанное количество 1-бромбутана (0,01 моль) и кипятили смесь с обратным холодильником в течение суток. После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, декантировали жидкость и удаляли растворитель с помощью вакуумного роторного испарителя. Полученную ионную жидкость N-1 анализировали методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ESI-MS: N-1:1-бутил-3-карбоксопиридиний бромид. ^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц); d = 0.86–0.9 (с, 3H), 1.26–1.32 (с, 2H), 1.85–1.91 (с, 2H), 4.7–4.74 (с, 2H), 8.25–8.29 (т, 1H), 8.93–8.95 (д, 1H), 9.33–9.35 (д, 1H), 9.59 (с, 1H). ^{13}C ЯМР d = 165.1, 149.3, 148.4, 146.7, 128.2, 126.7, 63.6, 30.3, 19.5, 12.9 ppm. ESI-MS: m/z [M+] = 180.

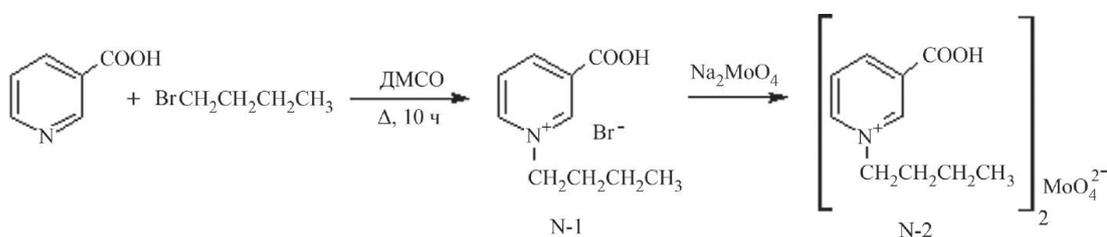


Рисунок 2.2. Синтез ионной жидкости, содержащей фрагмент никотиновой кислоты

Для получения ионной жидкости (N-2) проводили реакцию ионного обмена N-1 и молибдата натрия. Для этого насыщенный раствор ионной жидкости N-1 по каплям добавляли к насыщенному водному раствору молибдата натрия (мольное соотношение N-1 : Na_2MoO_4 = 2:1). Полученный осадок центрифугировали, промывали водой (210 мл), этиловым спиртом (210 мл) и затем сушили при комнатной температуре в течение суток.

Комбинированные катализаторы на основе ионных жидкостей с Бренстедовскими кислотными центрами (п. 3.1.3.1.3)

Синтез ионных жидкостей, содержащих катион с кислотностью Бренстеда и анион гетерополикислоты, осуществляли согласно схемам, представленным на рисунках 3.85 и 3.86 [185].

Синтез ионной жидкости на основе пиридина.

На первом этапе проводили реакцию кватернизации для получения ИЖ (1)–(2) в соответствии с методикой, представленной в [186]. Для этого 1 моль пиридина и 1 моль этилового эфира бромкарбоновой кислоты (или соответствующего сложного эфира) помещали в колбу, оборудованную обратным спиральным холодильником и магнитной мешалкой. Смесь перемешивали в течение 3–6 ч при комнатной температуре, затем нагревали на масляной бане до 80°C. Продукт отделяли от жидкой фазы, промывали бензолом (3 × 30 мл), растворяли в метаноле с последующей экстракцией петролейным эфиром (3 × 30 мл). Полученный продукт сушили под вакуумом при 30°C в течение 24 ч. Синтез продукта (5) был аналогичен методике, описанной в статье [187]: реакционную смесь кипятили в колбе в течение 9 ч, затем охлаждали до 20°C и промывали аналогично ИЖ (1)–(2).

Гидролиз продуктов (1)–(2) проводили кипячением в течение 30 мин с использованием двойного избытка концентрированной соляной кислоты. Растворитель удаляли в вакууме, полученные твердые ИЖ (3)–(4) промывали ацетоном (3 × 30 мл), диэтиловым эфиром (3 × 30 мл) и сушили в вакууме в течение 24 ч до постоянной массы.

Катализаторы Ру-1, Ру-2, Ру-3 были приготовлены в соответствии с методикой [188]. Раствор ИЖ (7 ммоль) в деионизированной воде добавляли по каплям к водному раствору фосфомолибдата натрия (1 ммоль) при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяли, промывали деионизированной водой и этиловым спиртом и сушили в вакууме в течение 24 ч.

Синтез ионной жидкости на основе никотиновой кислоты.

На первом этапе проводили кватернизацию для получения ИЖ (6)–(7) аналогично методам, описанным в литературе [189,190]. Никотиновую

кислоту (1 моль) и ацетонитрил (50 моль) помещали в автоклав, затем к полученной суспензии добавляли алкилбромид (3 моля). Для получения продуктов (6) и (7) реакционную смесь перемешивали при 100°C в течение 24 ч и 48 ч, соответственно. После охлаждали до 0°C для удаления непрореагировавшей никотиновой кислоты, раствор декантировали и сушили при 40°C под вакуумом до постоянного веса. Полученный осадок (6) растворяли в деионизированной воде, промывали гексаном (3 × 15 мл) и диэтиловым эфиром (3 × 15 мл) и сушили в вакууме в течение 24 ч. Полученную твердую ИЖ (7) растворяли в бензоле при 60°C, отфильтровывали от осадка и выпаривали с помощью роторного испарителя при 40°C. Затем продукт (7) промывали петролейным эфиром (5 × 30 мл) и сушили в вакууме при 50°C в течение 24 ч.

Катализаторы НК-1, НК-2, НК-3 и НК-4 были получены реакцией анионного обмена ИЖ (6)–(7) с $\text{Na}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$. Натриевую соль фосфорномолибденовой кислоты получали следующим образом: насыщенный раствор гидроксида натрия добавляли к раствору фосфорно-молибденовой кислоты, используя молярные соотношения щелочь/кислота 7:1 для НК-1 и НК-4, 2:1 для НК-3 и 5:1 для НК-2. Отдельно готовили растворы ИЖ (6) в деионизированной воде и (7) в этаноле. Для НК-4 фосфоромолибдат натрия готовили в этаноле. ИЖ добавляли по каплям к натриевой соли и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Осадок отделяли, промывали этанолом и сушили в вакууме в течение 24 ч.

Гетерогенные комбинированные каталитические системы

*Катализаторы на основе МСМ-41, содержащие карбоксильную группу
(п. 3.1.3.2.1.1)*

Синтез катализатора $\text{HPMo}/\text{MSM-41}$ [191]. Фосфорно-молибденовую кислоту наносили на немодифицированный МСМ-41 методом пропитки аналогично пропитке молибдатом аммония. Для этого МСМ-41 помещали заранее приготовленный раствор фосфорно-молибденовой кислоты и перемешивали при 60 °С до получения твердого продукта. Затем полученный

катализатор сушили для полного удаления воды в течение суток при 80–110°C с постепенным поднятием температуры.

Катализатор НРМо-НК/МСМ-41 получали методом химической иммобилизации согласно схеме, приведенной на рисунке 2.3.

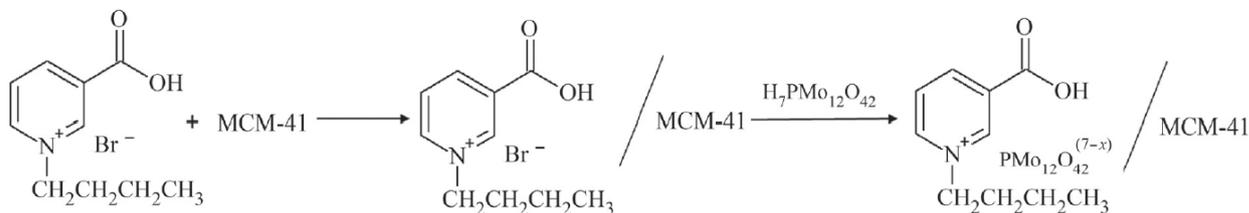


Рисунок 2.3. Схема синтеза катализатора НРМо-НК/МСМ-41

На первой стадии проводили модификацию поверхности МСМ-41 3-1-хлор-пропилтриэтоксисиланом. 1 г сухого МСМ-41 перемешивали с 0,25 г 3-1-хлор-пропилтриэтоксисилана в 50 мл сухого толуола при 100 °С в течение 16 ч. Полученный осадок фильтровали, промывали дихлорметаном (три раза по 25 мл) и сушили под вакуумом в течение 10 ч. На втором этапе модифицированный МСМ-41 перемешивали с 0,128 г никотиновой кислоты в 50 мл сухого толуола при 100 °С в течение 36 ч. Продукт кватернизации отфильтровывали, промывали этиловым спиртом (два раза по 10 мл) и сушили под вакуумом в течение суток. Синтезированный носитель подвергали ионному обмену с фосфорно-молибденовой кислотой. Для этого полученный носитель помещали в раствор фосфорно-молибденовой кислоты и оставляли перемешиваться при 60 °С в течение 2 ч. Затем осадок отделяли центрифугированием и проводили повторный ионный обмен в тех же условиях. Полученный катализатор промывали водой до полного удаления остатков адсорбированной фосфорно-молибденовой кислоты и высушивали под вакуумом в течение суток для полного удаления воды.

Катализаторы на основе SBA-15, содержащие карбоксильную группу (п. 3.1.3.2.1.2)

На первом этапе был синтезирован Cl-SBA-15 по методике, представленной в [192]. К 1 г SBA-15 в сухом толуоле добавляли 262,5 мкл 3-хлорпропилтриэтоксисилана и перемешивали смесь при 95-100°C в течение 16

ч. Затем полученный осадок отделяли от толуола, промывали дихлорметаном и сушили на роторном испарителе в течение 8 ч. На втором этапе получали NA-SBA-15. Для этого к 1 г Cl-SBA-15 в сухом толуоле добавляли 0,1276 г никотиновой кислоты и перемешивали смесь при 100°C в течение 36 ч. Затем полученный осадок отделяли от толуола, промывали этанолом и сушили на роторном испарителе в течение 8 ч. Ионный обмен для получения HPMo/NA-SBA-15 проводили по следующей методике: рассчитанное количество фосфорно-молибденовой кислоты растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Затем к полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли NA-SBA-15. Смесь перемешивали в течение 2 ч при 60°C. Процедура была повторена дважды, после второго ионного обмена остаток промывали водой для удаления остаточной адсорбированной фосфорно-молибденовой кислоты и сушили в течение суток при 80-110°C.

Катализатор HPMo/SBA-15 готовили методом пропитки [193]. Для этого SBA-15 добавляли к раствору фосфорно-молибденовой кислоты в дистиллированной воде, смесь выпаривали при постоянном перемешивании при 60°C. Затем катализатор сушили в течение 24 ч при температуре 80-110°C для удаления воды.

Катализаторы на основе MCM-41, содержащие сульфогруппы (п. 3.1.3.2.2.1)

Для получения сульфосодержащего MCM-41 поверхность носителя предварительно была модифицирована с использованием 3-меркаптопропилтриметоксисилана по методике [194]. 2,25 мл 3-меркаптопропилтриметиллоксисилана (10 ммоль, 2,38 г, 1,057 г/мл) растворяли в 50 мл сухого толуола, затем к полученному раствору добавляли 5 г MCM-41. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Полученный 3-меркаптопропил-MCM-41 фильтровали и промывали горячим раствором толуола, затем сушили при 100°C в течение 5 ч. После этого проводили окисление тиольных групп. 5 г 3-меркаптопропил-MCM-41 помещали к 50 мл смеси 30% H₂O₂ и концентрированной H₂SO₄ (0,078 г, 0,8 ммоль) и

перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и дополнительно оставляли в 30 мл 0,05 М раствора серной кислоты на 5 ч. Осадок снова отфильтровывали и промывали до pH ~ 7. Полученный сульфосодержащий MCM-41 сушили на воздухе при 110°C в течение 5 ч.

Модификацию MCM-SO₃H проводили пропиткой (NH₄)₂MoO₄ [195]. 1 г MCM-SO₃H погружали в раствор молибдата аммония на 30 мин при постоянном перемешивании, а затем сушили в течение 24 ч при 80°C до полного удаления воды.

Катализаторы на основе силикагеля, содержащие сульфо-группы (п. 3.1.3.2.2.2)

Материал SiO₂-SO₃H был получен химической модификацией силикагеля 3-меркаптопропил(триметокси)силаном [196]. К 734 мкл 3-меркаптопропил(триметокси)силана (4 ммоль, 1,057 г/мл) в 30 мл толуола добавляли 2 г SiO₂ и кипятили смесь в течение суток. Полученный 3-меркаптопропил-SiO₂ отфильтровывали и сушили при 100°C в течение 5 ч. На втором этапе было проведено окисление тиольных групп до сульфо-групп. Для этого 3-меркаптопропил-SiO₂ помещали в 20 мл смеси 30% H₂O₂ и концентрированной H₂SO₄ (0,031 г, 0,32 ммоль), и перемешивали при комнатной температуре 20 ч. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Синтезированный осадок дополнительно оставляли в 20 мл 0,05 М H₂SO₄ в течение 5 ч, после чего его снова отфильтровывали и промывали до нейтральной реакции среды. Полученный продукт SiO₂-SO₃H сушили на воздухе при 110°C в течение 5 ч для полного удаления воды.

Модификацию SiO₂-SO₃H и SiO₂ проводили пропиткой раствором, содержащим 0,046 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, в дистиллированной воде. 0,5 г носителя помещали в 5 мл водного раствора гептамолибдата аммония на 2 ч для пропитки при непрерывном перемешивании на роторном испарителе при 40°C, после чего температуру повышали до 60°C и смесь перемешивали еще 2

ч до полного удаления воды. Затем катализаторы сушили в сушильном шкафу при 80-110°C в течение 16 ч, поднимая температуру на 10°C каждые 4 ч.

Каталитические системы для окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха

Полиоксометаллаты типа Андерсона (п. 3.2.1)

Синтез полиоксометаллатов $(\text{NH}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ с различными гетероатомами ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) проводили с использованием метода, описанного в [197]. Для получения катализаторов $(\text{NR}_4)_3[\text{X(III)Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ использовали реакцию анионного обмена катиона четвертичного аммония и синтезированного полиоксометаллата согласно методике [198]. В работе использованы следующие обозначения катализаторов: $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ – CoMo, $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ – FeMo и $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ – CrMo.

Для регенерации катализатора твердый катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием, промывали ацетоном для удаления сульфонов и воды и сушили при комнатной температуре в течение 24 ч [199].

Иммобилизованные полиоксометаллаты (п. 3.2.2)

Синтез CoMo/SBA [200]. 50 мг SBA-15 добавляли к водному раствору, содержащему 22 мг $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ (далее обозначен – CoMo), и непрерывно перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем выпаривали смесь при перемешивании в течение 24 ч до полного удаления воды. Полученное твердое вещество поэтапно высушивали при температурах 80, 90, 100 и 110°C с поднятием температуры каждые 6 ч.

Синтез СТА-CoMo/SBA проводили согласно методике [201]. 50 мг SBA-15 суспендировали в 2,5 мл деионизированной воды и перемешивали в течение 10 мин. Параллельно были приготовлены водные растворы ЦТАБ и CoMo (молярное соотношение ЦТАБ/CoMo = 3:1). К суспензии SBA-15 сначала добавляли водный раствор ЦТАБ и перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем по каплям добавляли водный раствор CoMo и перемешивали полученную смесь еще 2 ч. После полученную суспензию

выдерживали в течение 5 ч при 60°C, отделяли центрифугированием осадок, промывали деионизированной водой (3 × 5 мл) и сушили в течение ночи при комнатной температуре. Перед использованием катализатор подвергали ступенчатой сушке при температурах 80, 90, 100 и 110°C с постепенным поднятием температуры каждые 6 ч.

Схема синтеза катализатора CoMo-NH₃-SBA представлена на рисунке 3.136. На первом этапе осуществляли синтез NH₂-SBA согласно методике [117]. 1 г SBA-15 суспендировали в 25 мл сухого толуола, содержащего 0,25 г (3-аминопропил)триэтоксисилана, и кипятили в течение 16 ч при 95°C. После охлаждения до комнатной температуры твердое вещество отфильтровывали, промывали толуолом и этиловым спиртом, а затем сушили под вакуумом при комнатной температуре в течение 24 ч. Далее проводили иммобилизацию полиоксометалата типа Андерсона на NH₂-SBA. Расчетное количество соляной кислоты (0,1 М) добавляли к NH₂-SBA (молярное соотношение HCl/NH₂-SBA = 1:1), и перемешивали смесь в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем суспензию центрифугировали, и к полученному осадку добавляли растворенный в 20 мл деионизированной воды CoMo. Суспензию перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем в течение 8 ч при 60°C. После этого полученное твердое вещество отделяли и промывали деионизированной водой (5 × 8 мл). Продукт сушили при температуре 80, 90, 100 и 110°C, поднимая температуру каждые 6 ч.

Синтез катализатора CoMo-0.5IL-SBA проводили согласно схеме, представленной на рисунке 3.137. На первом этапе был получен хлорид 1-метил-3-(триметоксисилилпропил) имидазолия (pimiCl). Стеклообразную колбу предварительно продували азотом для удаления атмосферной воды. 3-хлорпропилтриэтоксисилан (1 моль) добавляли по каплям к свежеперегнанному N-метилимидазолу (1 моль), и кипятили смесь в течение 24 ч при 95°C. После охлаждения до комнатной температуры продукт кватернизации промывали диэтиловым эфиром и сушили под вакуумом при 40°C.

Промежуточный продукт 0,5IL-SBA получали по методике, подробно описанной в [202]. 1 г SBA-15 диспергировали в 50 мл сухого толуола, содержащего 0,5 г продукта кватернизации (pimiCl). Смесь подвергали кипячению в течение 16 ч при 90°C, а затем охлаждали до комнатной температуры. Твердое вещество отфильтровывали и сушили в вакууме при 60°C. Для удаления непрореагировавшего реагента проводили горячую экстракцию в кипящем дихлорметане в течение 48 ч. Полученный твердый продукт сушили под вакуумом при 50°C в течение 24 ч. Для синтеза 0,25IL-SBA и 0,1IL-SBA, исходные реагенты были взяты с массовым соотношением SBA-15/pimiCl = 4:1 и 10:1, соответственно. Далее на полученные носители иммобилизировали полиоксометалат типа Андерсона. 80 мг 0,5IL-SBA добавляли к водному раствору CoMo (90 мг в 10 мл деионизированной воды), и перемешивали смесь в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем 6 ч при 60 °C. Полученное твердое вещество отделяли, промывали деионизированной водой для удаления побочных продуктов и поэтапно сушили при температуре 80, 90, 100 и 110°C, поднимая температуру каждые 6 ч.

Карбид вольфрама (п. 3.2.3)

В качестве прекурсоров для синтеза WC использовали чистый оксид вольфрама (WO₃) и углеродный порошок (Vulcan XC-72R, Cabot Co). Синтез осуществляли согласно методикам [203,204]. Стехиометрическое соотношение элементов в исходной смеси рассчитывали на основе уравнения $WO_3 + 4C = WC + 3CO$. Смесь порошков, содержащих 11,8 г WO₃ и 2,45 г C (на 2,5 масс. % выше стехиометрического соотношения), взвешивали и тщательно перемешивали в кварцевой чашке в течение 2 ч с помощью магнитной мешалки. Затем смесь помещали в кварцевый проточный реактор для дегазации и продували потоком гелия высокой чистоты (99,999%) при комнатной температуре в течение 2 ч со скоростью 25 мл/мин. После того, как реакционная смесь осела на дно кварцевого реактора по завершении дегазации, реактор со смесью облучали при 900 Вт в пять последовательных

этапов по 5, 10, 20 и 30 с. Затем смесь подвергали микроволновому нагреву при 900 Вт до раскаливания добела в течение 900 с. Средняя температура микроволнового нагрева составила 1150°C, весь синтез проводился в атмосфере гелия. После охлаждения продукт синтеза выдерживали внутри реактора при комнатной температуре в течение 24 часов для дезактивации поверхности.

Перед использованием катализатора в окислении сероорганических соединений проводили его активацию. Рассчитанное количество катализатора WC/C загружали в стальной автоклав, оснащенный магнитной мешалкой. Затем автоклав герметично закрывали и накачивали воздухом до давления 6 атм, погружали в масляную ванну, нагретую до 120°C, и выдерживали в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Затем автоклав охлаждали и активированные катализаторы использовали для дальнейших экспериментов [205].

Каталитические системы для десульфонилирования модельных и реальных топлив (п. 3.4.1)

Катализаторы на основе MCM-41. Оксиды Mg, Ca и Ba наносили на MCM-41 и Al-MCM-41 методом пропитки из водорастворимых солей: $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Ba(OAc)_2 \cdot 3H_2O$, соответственно [206]. Количество соли металла рассчитывалось так, чтобы конечный катализатор содержал 10 масс.% оксида. Носитель помещали в пропиточный раствор и перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Затем удаляли воду с помощью роторного испарителя. Полученный твердый катализатор сушили при 110°C в течение 2 ч, а затем прокаливали в муфельной печи при 600°C в течение 4 ч.

Катализаторы на основе Al-SBA-15. Катализаторы на основе Al-SBA-15 были синтезированы методом прямого синтеза [206]. Смесь ТЭОС и $(sec-BuO)_3Al$ добавляли к разбавленному раствору соляной кислоты (pH = 1,5). Pluronic P123 также растворяли в растворе HCl (pH 1,5). Рассчитанное количество $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (или $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) добавляли к раствору

Pluronic P123. Затем смешивали полученные растворы при 40°C и перемешивали в течение 3 ч, после этого колбу герметично закрывали, помещали в печь и выдерживали в течение 48 ч при 95 °С. Полученный осадок выпаривали на роторном испарителе и сушили на воздухе. Затем образец сушили в течение 5 ч при 90°C, 2 ч при 110°C и прокаливали в муфельной печи при 600°C в течение 4 ч (скорость нагрева – 1°C/мин).

Катализатор для биоконверсии сульфонов (п. 3.4.2)

В качестве катализатора биоконверсии сульфонов использовался анаэробный ил (АИ), полученный из метантенка, в котором осуществляется переработка спиртовой барды (Московская область, Россия) [207]. АИ в работе применялся в суспензионном или иммобилизованном виде. Его иммобилизация методом включения в криогель поливинилового спирта проводилась согласно способу, описанному ранее [208].

2.2 Физико-химические исследования катализаторов

ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet “IR-2000” (Thermo Scientific) в диапазоне 4000–500 см⁻¹ с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения (приставка Multi-reflection NATR, кристалл селенид цинка – ZnSe 45°) для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. ИК-спектры диффузного отражения (DRIFT) были получены с использованием высокотемпературной ячейки PIKE Diffus IR на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-70. Спектры регистрировались в диапазоне 600-4000 см⁻¹ с разрешением 40 см⁻¹ (100 сканирований/спектр).

Элементный анализ для определения содержания металлов и хлора проводили на рентгеноспектральном флуоресцентном спектрометре ARL PERFORM’X (Thermo Fisher Scientific, New Wave), предварительно спрессовав порошкообразные образцы катализаторов в таблетки на подложке из борной кислоты.

Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на приборе CHNS Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания).

Расчет рКа проводили в соответствии с формулой (2) измерением значений рН водных растворов ионных жидкостей при определенных концентрациях с использованием электронного рН-метра. Концентрацию водного раствора ионной жидкости определяли методом кислотно–основного титрования. Значения рКа были определены только для водорастворимых ИЖ.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} * (\text{pK}_a + \text{pC}) \quad (2)$$

Для определения полноты реакции кватернизации с никотиновой кислотой было проведено кислотно-основное титрование: 0,1 г катализатора помещали в 5 мл NaOH ($8,0 \times 10^{-3}$ М) и перемешивали в течение 5 мин, затем в колбу добавляли 3-4 капли индикатора метилового оранжевого. Полученную смесь титровали раствором серной кислоты ($2,0 \times 10^{-3}$ М) до тех пор, пока цвет раствора не изменится с желтого на красный. Эксперимент был проведен три раза со средней погрешностью менее 1%.

Количество сульфо-групп определяли методом кислотно-основного титрования. 0,1 г катализатора помещали в 5 мл NaOH ($7,4 \times 10^{-3}$ М) и перемешивали в течение 5 мин. Затем в колбу добавляли 3-4 капли индикатора ксиленолового синего. Полученную смесь титровали водным раствором серной кислоты ($1,84 \times 10^{-3}$ М) до тех пор, пока цвет раствора не изменился с сине-фиолетового на светло-желтый. Эксперимент проводился не менее трех раз с погрешностью менее 1%.

Характеристики пористой структуры образцов определяли с помощью анализатора Micromeritics Gemini VII 2390 (V1.02 t) по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 350°C в течение 12 ч (для образцов, содержащих органические фрагменты температура вакуумирования составляла 120°C) при давлении 3×10^{-3} атм. Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировали при 77 К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельную площадь поверхности рассчитывали по методу Брунауэра–Модель Эммета–Теллера (ВЕТ) в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05-0.30$.

Общий объем пор рассчитывали с помощью Барретта–Модель Джойнера–Халенды (ВЖН) при относительном давлении $P/P_0 = 0,95$.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония, 200 кВ). Микрофотографии были получены с помощью 11-мегапиксельной CCD-камеры Olympus Quemesa. Химический состав и распределение элементов в образцах исследовали методом EDX. Картирование EDX проводилось с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора EX-24065JGT. Среднее время картирования EDX - 2 часа. Порошкообразные образцы предварительно диспергировали в гексане и помещали в сетку formvar/C Lacey TEM Cu (300 mesh, Ted Pella, Inc.).

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (JEOL JIB-4501).

XPS-спектры поверхностных слоев регистрировали на спектрометре OMICRON ESCA+ (OMICRON, Германия). Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживалось ниже $8 \cdot 10^{-10}$ мбар, источником излучения служил анод Al ($AlK\alpha$ 1486,6 эВ).

Спектры комбинационного рассеяния были записаны с помощью спектрометра Horiba LabRAM HR Evolution. Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния света использовался HeCd-лазер с длиной волны 633 нм. Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC с применением медного $K\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$). Дифрактограммы регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3-50^\circ$ с шагом $0,04^\circ$ и скоростью съемки $4 \text{ град} \cdot \text{мин}$. Степень кристалличности рассчитывали по соотношению между площадями (интегральными интенсивностями) пиков, связанных с кристаллической и аморфной фазами.

Спектры ^{27}Al ЯМР регистрировались на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 (9,4 Тс, $\nu^{27}\text{Al} = 104,3 \text{ МГц}$). Для записи спектров ^{27}Al ЯМР использовался

зонд 4 мм HX MAS со скоростью вращения 12 кГц. Для всех спектров использовалась одноимпульсная последовательность.

Кислотность синтезированных материалов определяли методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака на приборе AutoChem HP2950 (Micromeritics, США). Исследуемый образец массой $\approx 0,1$ г с размером частиц 150-500 мкм помещали в кварцевый реактор и обрабатывали в потоке азота при 500°C в течение 1 ч. Насыщение проводили в потоке сухого аммиака, разбавленного азотом, при температуре 60°C в течение 30 мин. Физически адсорбированный NH_3 удаляли при 100°C в потоке азота 30 мл/мин в течение 1 ч с последующим охлаждением до 60°C. Для получения кривой ТПД температуру постепенно повышали до 800°C со скоростью 10°C/мин.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian-XR-400» с рабочей частотой 400 МГц. Использовали 2%-е растворы образцов в дейтерированном диметилсульфоксиде и воде. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) по шкале относительно гексаметилдисилоксана (внутреннего стандарта).

Спектры ESI-MS были зарегистрированы на приборе «Dionex Ultimate 3000» с тандемным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором «AB Sciex 3200 Qtrap» при ионизации пробы электрораспылением (ESI) в режиме регистрации положительных ионов. В качестве подвижной фазы при хроматографировании использовали 0,1%-й водный раствор муравьиной кислоты и ацетонитрил. Пробы готовили в деионизированной воде, массовая доля вещества составила 2%. Образец вводили с помощью автосемплера через соединитель нулевого объема напрямую в масс-спектрометр. Скорость потока подвижной фазы составляла 0,3 мл/мин. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме сканирования в диапазоне значений m/z от 80 до 500 Да. Масс-спектры ионов-продуктов получали в диапазоне от 50 до 143 Да.

Контроль состава и чистоты модельных смесей проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа Crystal-2000M

(пламенно-ионизационный детектор; колонка Zebron, длина – 30 м, диаметр – 0,32 мм, жидкая фаза - ZB-1; программирование температуры от 100 до 250°C; газ-носитель – азот). Хроматограммы регистрировались и анализировались с использованием программного обеспечения Chromatech Analytic 1.5. Конверсию соответствующего сернистого субстрата рассчитывали по следующей формуле:

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

Определение количества общей серы в углеводородных фракциях проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы АСЭ-2 по стандартной методике ASTM D4294-10. Прибор позволяет определять содержание серы в нефтяных фракциях от 7 до 50 000 ppm с относительной погрешностью 3%.

Кинематическую и динамическую вязкости нефти определяли в соответствии с ГОСТ 33-2016 с помощью стеклянного вискозиметра при комнатной температуре. Кислотность нефтяных фракций определяли по ГОСТ 5985-79. Фракционный состав нефти определяли с помощью атмосферной дистилляции, проведенной по ГОСТ 2177-99.

Количество асфальтенов в нефти определяли по следующей методике [209]: 5-10 г нефти растворяли в 40-кратном избытке *n*-гексана и выдерживали в темноте 18-20 ч для осаждения асфальтенов. Далее осадок отделяли и промывали гексаном до тех пор, пока масляные пятна на фильтре не исчезали, а гексан после промывки осадка не становился полностью прозрачным. После этого оставшийся на фильтре осадок растворяли в горячем бензоле и помещали во взвешенную колбу; бензол отгоняли до получения постоянной массы колбы с погрешностью 0,01%. Количество асфальтенов определяли по формуле

$$[\text{Asph}] = 100 * (a/A), \text{ wt } \%, \quad (4)$$

где *a* - масса осадка, а *A* – масса пробы нефти.

Анализ бензиновых и дизельных фракций проводили методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетной масс-спектрометрией и

пламенно-ионизационной детекцией (GC × GC–TOFMS–FID) на Leco Pegasus GC-HRT 4D. Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью, разделителем потоков, пламенно-ионизационным детектором, двухступенчатый криомодулятор и и времяпролетный масс-анализатор Leco Pegasus 4D. Условия анализа приведены ниже:

- Инжектор: температура 300 °С; объем пробы 0,2 мкл; газ-носитель – гелий; расход через колонку, 1 мл/мин; коэффициент разделения 500; скорость продувки инжектора (перегородки) 3 мл /мин; режим работы, давление регулируется для поддержания постоянной скорости потока.

- Хроматографическое разделение: колонка 1, полярная; фаза, Rxi-17Sil (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); колонка 2, неполярная; фаза, Rxi-5Sil (1,7 м × 0,10 мм × 0,10 мкм). Температурный режим первой печи: начальная температура, 40 °С (2 мин); нагрев до 320 °С со скоростью 3 °С/мин; держится в течение 5 минут. Температура второй печи и модулятора поддерживается на уровнях на 6 и 21 °С выше, чем температура первой печи, соответственно. Время модуляции на модуляторе составляет 6 с.

- Пламенно-ионизационный детектор: температура 340 °С; Расход H₂ 40 мл/мин; расход воздуха 450 мл/мин; скорость обдува 30 мл/мин. Длина линии до детектора составляет 1,4 м × 0,25 мм; первая печь устанавливает температуру.

- Масс-детектор: температура источника ионов, 280 °С; частота, 100 Гц; диапазон обнаруживаемой массы, 35-520; скорость записи - 100 спектров в секунду; энергия электронов - 70 эВ. Длина линии до детектора составляет 3,0 м × 0,18 мм, температура - 280 °С.

Результаты анализа обрабатывались с помощью программного обеспечения CromaTOF (Leco).

2.3 Методики проведения каталитических экспериментов

Приготовление модельной смеси сероорганических соединений

Для получения модельной смеси с начальной концентрацией серы 500 ppm 0,413 г ДБТ растворяли в 200 мл *n*-додекана/декалина; растворы других серосодержащих соединений готовили аналогичным образом.

Окисление модельных смесей пероксидом водорода в присутствии гетерогенных катализаторов

Реакции окисления проводили в стеклянных реакторах емкостью 10 мл, оснащенных терморегулируемой рубашкой (контроль температуры осуществляли с помощью жидкостного термостата, погрешность температуры 0,1°C) при постоянном перемешивании. К 5 мл предварительно нагретой до температуры проведения реакции модельной смеси сероорганического субстрата добавляли 0,0018-0,1125 г катализатора и 0,003-0,06 мл пероксида водорода (50%). Окисление проводили в термопрограммируемом реакторе при постоянном перемешивании в течение 5-360 мин при 20-80°C.

Окисление пероксидом водорода модельных смесей в присутствии ионных жидкостей, содержащих соли Mo, W, V (п. 3.1.3.1.1)

Реакции окисления проводили в стеклянных реакторах емкостью 10 мл, оснащенных терморегулируемой рубашкой (контроль температуры осуществляли с помощью жидкостного термостата, погрешность температуры 0,1°C) при постоянном перемешивании. К 5 мл предварительно нагретой до температуры проведения реакции модельной смеси сероорганического субстрата добавляли 0.02–0.08 мл каталитическо-окислительной смеси (0.2–0.8 мл окислителя (пероксид водорода или трет-бутилгидропероксид) и 0.015–0.035 г ионной жидкости (ИЖ-2–ИЖ-5), заранее растворенной в окислителе). Реакцию проводили при постоянном перемешивании при 20–80°C в течение 0.5–6 ч.

Окисление пероксидом водорода модельных смесей в присутствии ионных жидкостей, содержащих Бренстедовскую кислотность (пп. 3.1.3.1.2-3.1.3.1.3)

К 5 мл предварительно нагретой до температуры реакции модельной смеси сероорганического субстрата добавляли 1,5 мл ацетонитрила и

окислительно-каталитическую смесь, состоящую из пероксида водорода и ионной жидкости. Реакции окисления проводили при температурах 20–70 °С в течение 10-360 мин.

Аэробное окисление в присутствии полиоксометаллатов (п.3.2.1)

Рассчитанное количество катализатора добавляли к 30 мл модельной смеси ДБТ в декалине (мольное катализатор : сера = 1:30 и непрерывно перемешивали (500 об/мин) в течение 1 ч при 120 °С. Воздух пропускали через реакционную систему с помощью стеклянной пористой трубки со скоростью 6 л/ч. Использование стеклянной трубки, имеющей пористую поверхность с размером пор 100-160 мкм, позволяет воздуху рассеиваться в реакционной системе.

Аэробное окисление в присутствии иммобилизованных катализаторов (п. 3.2.2)

0,01–0,4 масс. % катализатора добавляли к 30 мл модельной смеси ДБТ в декалине и непрерывно перемешивали (500 об/мин) в течение 1 ч на масляной бане при 110-130°С. Воздух пропускали через реакционную систему с помощью стеклянной пористой трубки с размером пор 100-160 мкм со скоростью 6 л/ч.

Аэробное окисление в присутствии карбида вольфрама (п. 3.2.3)

Реакцию окисления проводили в стальном автоклаве объемом 40 мл. В автоклав загружали 26 мг катализатора (0,5 масс. %), 6 мл модельного раствора серосодержащего субстрата в декалине и якорек для магнитной мешалки. Затем закачивали воздух для достижения требуемого давления. Автоклав нагревали на масляной бане до температуры реакции. Реакцию проводили при постоянном перемешивании при 600 об/мин в течение 2 ч. После окончания реакции автоклав охлаждали в холодной воде до комнатной температуры, открывали и анализировали образец.

Рецикл катализаторов

При рециклизации катализатора его отделяли от реакционной смеси центрифугированием и добавляли к новой порции ДБТ и окислителя.

Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций (п. 3.3.1)

В присутствии катализаторов на основе МСМ-41. 0,03-0,24 г катализатора и 0,01-0,08 мл пероксида водорода добавляли к 15 мл топлива (прямогонная бензиновая фракция с исходным содержанием серы 730 ppm / прямогонная дизельная фракция с исходным содержанием 2050 ppm). Реакцию проводили в течение 0,5-6 ч при температуре 20-80°C. После окисления окислительно-каталитическую смесь отделяли от топлива декантированием и проводили адсорбционную очистку топлива от продуктов окисления. Для этого пропускали топливо через колонку с силикагелем. Очищенную фракцию анализировали на содержание общей серы.

В присутствии катализаторов PAF-30-SO₃H. К 10 мл топлива (прямогонная бензиновая фракция с исходным содержанием серы 700 ppm / прямогонная дизельная фракция с исходным содержанием 2500 ppm) добавляли 0,018 г катализатора и 0,04 мл перекиси водорода. Реакцию окисления проводили в течение 60 мин при 70°C. После окисления реакционную смесь пропускали через 1 г силикагеля для удаления продуктов окисления.

В присутствии комбинированных катализаторов. В стеклянный реактор, оснащенный спиральным обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 5 мл топлива (прямогонная нефть (35-205°C) с исходным содержанием серы 625 ppm), катализатор в количестве от 0,25 до 3 масс. % и 28,2 мкл 50% H₂O₂, исходя из мольного соотношения H₂O₂ : S = 6 : 1. Реакцию проводили при температурах от 20 до 80°C в течение 1-4 ч. Скорость перемешивания была одинаковой во всех экспериментах - 650 об/мин. После завершения реакции к окисленной реакционной смеси добавляли 5 мл ацетонитрила для извлечения серосодержащих соединений. Затем очищенную углеводородную фракцию анализировали на содержание серы.

В присутствии жидкофазных катализаторов. К 50 мл газового конденсата (исходное содержание серы 5700 ppm) в стеклянном реакторе, оснащенный обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли

0,95–2,9 мл каталитической окислительной смеси (заранее приготовленный раствор, содержащий 0.75–2.3 мл 50%-ного раствора пероксида водорода, 0,0045–0,0180 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,2–0,6 мл кислоты (серной, ортофосфорной, муравьиной или уксусной)) Реакционную смесь перемешивали в течение 2–6 ч. После окончания реакции к добавляли 5 мл воды, водную фазу декантировали, а углеводородную фазу подвергали ректификации, выделяя бензиновую фракцию (НК-165°C) и керосино-газойлевую фракцию (165–310°C).

Окислительное обессеривание вакуумного газойля (п. 3.3.2)

Путем окисления и экстракции. К 20 мл вакуумного газойля (исходное содержание серы 14800 ppm) в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли рассчитанные количества 37%-ного пероксида водорода, исходя из мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$ от 2 : 1 до 10 : 1, и каталитической смеси (заранее приготовленный раствор, содержащий 1,3 мл дистиллированной воды, 0,0018 моль соли переходного металла ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, VOSO_4), 6,5 мл муравьиной кислоты, 0,2 г неонала АФ 9-6 и 0,1 г ТБАБ), исходя из мольных соотношений $\text{HCOOH} : \text{S} = 1 : 1$ и $10 : 1$. Реакцию проводили при 40–80°C в течение 2–12 ч. После окончания окисления реакционную смесь промывали 20 мл дистиллированной воды и экстрагировали 20-ю мл полярного растворителя (диметилформамид, N-метилпирролидон, ацетонитрил) при температуре 20–120°C.

Путем окисления и термолиза сульфонов. К 15 г вакуумного газойля (исходное содержание серы 18300 ppm) в стеклянном реакторе, оснащённом магнитной мешалкой, добавляли 1,2 мл окислительной смеси (мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCOOH} : \text{S} = 4 : 1 : 1$). Смесь перемешивали при 800 об/мин в течение 6 ч, используя постепенный нагрев реакционной смеси: 1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C и 4 ч – 80°C. Требуемая температура в реакторе поддерживалась с помощью термостата с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. После окончания реакции смесь промывали водой для удаления окислительно-каталитической смеси, затем проводили термолиз. Для этого 10 г окисленного вакуумного газойля

нагревали в круглодонной колбе-ловушке при 250-350°C в течение 1-7 ч. Очищенный образец анализировали для определения общего содержания серы.

Окислительное обессеривание сырой нефти (п. 3.3.3)

Окислительное обессеривание сырой нефти с последующей экстракцией. К 10 мл (9.3 г) анализируемого образца нефти (исходное содержание серы 1,37%) в стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, добавляли рассчитанное количество окислительной каталитической смеси, исходя из мольных соотношений S : H₂O₂ : кислота : Me от 1 : 1 : 0 : 0 до 1 : 4 : 1 : 0,02 и ПАВ (0.1–2 масс. %). Реакцию проводили при постоянном перемешивании при комнатной температуре в течение 120–360 мин. После окончания нефть подвергали экстракции либо с использованием разбавления, либо без. В первом случае 2 мл окисленной нефти растворяли в 10 мл бензиновой фракции, полученную смесь промывали 12 мл дистиллированной воды, затем дважды экстрагировали 12 мл N,N-диметилформаида и снова промывали водой для удаления экстрагента. Очищенную нефть анализировали на содержание серы. Во втором случае 10 мл окисленной нефти промывали 10 мл воды, затем дважды экстрагировали 12 мл N,N-диметилформаида, содержащего 20% воды, затем снова промывали водой.

Термолиз в открытой системе. К 10 мл анализируемого образца нефти (исходное содержание серы 1,37%) в колбе, снабженной обратным холодильником, добавляли рассчитанное количество окислительной смеси того же состава, что и в предыдущем пункте. Далее нагревали смесь до 300°C и выдерживали при этой температуре 180 мин, после охлаждения нефть анализировали на содержание серы.

Термолиз в закрытой системе. 10 мл анализируемого образца нефти (исходное содержание серы 1,37%) и 1.05 мл окислительной каталитической смеси того же состава, что и в предыдущем пункте, помещали в стальной автоклав, нагревали до 300°C и выдерживали при данной температуре в

течение 180 мин. После этого автоклав охлаждали, окисленную нефть анализировали на содержание серы.

Десульфонилирование с использованием катализаторов (п. 3.4.1)

Реакции термического и каталитического разложения проводили по следующей методике: в автоклав объемом 45 мл из нержавеющей стали помещали 0,1 г порошка катализатора и 4 мл топлива. В качестве модельной смеси был использован сульфон ДБТ в смеси растворителей, состоящей на 70 об. % из бензола и на 30 об. % из гексадекана. Исходное содержание серы составило 500 ppm. При использовании реального сырья (окисленной дизельной фракции) количество реагентов было увеличено в 2 раза. Реакции проводили в проточной системе на лабораторной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении при 300 и 400°C. Пробы отбирали через 15, 30 и 60 мин от начала подачи сырья в установку, а затем ежечасно. Эксперименты проводились до тех пор, пока содержание серы в двух последующих образцах не отличалось менее чем на 5 ppm.

Анаэробная ферментация (биоконверсия сульфонов, п. 3.4.2)

В герметично закрывающиеся флаконы («анаэробные реакторы», 120 мл) вносили 45 мл 0,1 М К-фосфатного буфера (рН 7,2), содержащего глюкозу (1 г/л), иммобилизованный АИ - 15 г сух. в-в/л (влажность 85%) и экстрагент, содержащий сульфон. Объем вносимого экстрагента рассчитывался таким образом, чтобы конечная концентрация сульфона в рабочем реакторе составляла 0,15 мМ. Анаэробная инкубация проводилась при 35 °С.

Каждый эксперимент проводили как минимум 3 раза до сходящихся результатов, ошибка эксперимента составляет не более 5%. После реакции модельные смеси взвешивались, потеря массы составляет не более 1%.

Глава 3. Основные результаты и их обсуждение

Для развития метода окислительного обессеривания ключевым аспектом является разработка катализатора, позволяющего с высокой эффективностью и селективностью проводить окисление серосодержащих субстратов, присутствующих в углеводородном сырье, до соответствующих более полярных продуктов – сульфоксидов и сульфонов.

В настоящей работе разрабатывались катализаторы (каталитические системы) на основе соединений переходных металлов, способных к образованию пероксокомплексов, а также на основе органических и неорганических кислот, для окисления серосодержащих соединений как пероксидом водорода, так и с использованием кислорода воздуха.

Приведены примеры применения разработанных катализаторов для процесса окислительного обессеривания реальных образцов нефти и нефтяных дистиллятов.

Показаны возможные пути использования сульфонов, позволяющие повысить эффективность процесса окислительного обессеривания и минимизировать потери углеводородной части обессериваемого сырья.

3.1. Каталитические системы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода¹

Для процесса окислительного обессеривания значительный интерес представляет применение в качестве окислителя пероксида водорода, что

¹ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **A. V. Акopyан**, A. O. Shlenova, P. D. Polikarpova, A. V. Vutolkina. *High-Performance Heterogeneous Oxidative Desulfurization Catalyst with Brønsted Acid Sites. Petroleum Chemistry*, 2022. V. 62. № 7. P.636 – 642.

2. **A. V. Акopyан**, E. A. Eseva, P. D. Polikarpova, A. A. Kedalo, A. V. Anisimov. *Catalysts Based on Immobilized Ionic Liquids with Brønsted Acid Sites in the Oxidation of Dibenzothiophene. Moscow University Chemistry Bulletin*, 2021. Vol. 76, No. 3, pp. 215–223.

3. **Акopyан А.**, Shlenova A., Cherednichenko K., Polikarpova P. *Immobilized multifunctional ionic liquids for highly efficient oxidation of sulfur-containing compounds in model fuels. Energy and Fuels*, 2021. Vol. 35. № 8. P. 6755-6764.

4. **Акopyан А.**, Kulikov L., Polikarpova P., Shlenova A., Anisimov A., Maximov A., Karakhanov E. *Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks. Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2021. Vol. 60. №. 25. P. 9049–9058.

5. Goldberg M., **Акopyан А.**, Gafurov M., Makshakova O., Donskaya N., Fomin A., Polikarpova P., Anisimov A., Murzakhanov F., Leonov A., Konovalov A., Kudryavtsev E., Barinov S., Komlev V. *Iron-doped mesoporous*

связано с рядом причин. В частности, пероксид водорода является экологически чистым окислителем, так как единственным продуктом его восстановления является вода, не требующая особых мер утилизации. Пероксид водорода производится в промышленности, что позволяет относительно легко масштабировать такой процесс, он достаточно сильный окислитель, что позволяет проводить процесс окисления при температурах до 80°C с высокой селективностью. Вместе с тем, чистый пероксид водорода без дополнительной активации позволяет окислять только относительно легкоокисляемые серосодержащие соединения, такие как меркаптаны и низкомолекулярные сульфиды, тогда как для окисления более инертных гетероароматических соединений требуется применение катализатора, позволяющего в мягких условиях селективно окислять производные бензо- и дибензотиофенов.

powders of hydroxyapatite as molybdenum-impregnated catalysts for deep oxidative desulfurization of model fuel: Synthesis and experimental and theoretical studies. Journal of Physical Chemistry C, 2021. Vol. 125, № 21. P. 11604 – 11619.

6. **Акopyан А.**, Polikarpova P., Arzyaeva N., Anisimov A., Maslova O., Senko O., Efremenko E. Model fuel oxidation in the presence of molybdenum-containing catalysts based on sba-15 with hydrophobic properties. *ACS Omega*, 2021. Vol. 6, № 41. P. 26932–26941.

7. **Акopyан А.**, Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V. and Glotov A. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels. *Pure and Applied Chemistry*, 2021. V. 93. №. 2. P. 231-241.

8. **Акopyан А.**, Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. Catalysts Based on Acidic SBA-15 for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuels. *Energy and Fuels*, 2020. Vol. 34. № 11, P. 14611-14619.

9. Polikarpova P., **Акopyан А.**, Shlenova A., Anisimov A. New mesoporous catalysts with Bronsted acid sites for deep oxidative desulfurization of model fuels. *Catalysis Communications*, 2020. Vol. 146. P 106123.

10. **Акopyан А.**, Eseva E., Polikarpova P., Kedalo A., Vutolkina A., Glotov A. Deep oxidative desulfurization of fuels in the presence of Bronsted acidic polyoxometalate-based ionic liquids. *Molecules*, 2020. Vol. 25. № 3. P. 536.

11. Kulikov L.A., **Акopyан А.В.**, Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Catalysts Based on Porous Polyaromatic Frameworks for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel in Biphasic Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019. Vol. 58. № 45. P. 20562-20572.

12. **Акopyан А.В.**, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., Anisimov A.V. Oxidation of Condensed Thiophene Derivatives with Bronsted Acidic Ionic Liquid. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019. Vol. 74. № 6, P. 284-289.

13. **Акopyан А.В.**, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Baigil'diev T.M., Rodin I.A., Anishnov A.V. Catalytic Activity of Polyfunctional Ionic Liquids in Oxidation of Model Sulfur Organic Compounds. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019. Vol. 92. № 4, P. 569-575.

14. Polikarpova P., **Акopyан А.**, Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative Desulfurization of Fuels Using Heterogeneous Catalysts Based on MCM-41. *Energy and Fuels*, 2018. Vol. 32. № 10, P. 10898-10903.

3.1.1 Каталитические системы, содержащие соединения переходных металлов

3.1.1.1 Катализаторы на основе MCM-41

Мезопористые силикаты, такие как MCM-41, SBA-15 и т.д., широко используются в качестве носителей для различных типов катализаторов [210–212]. Выбор этих носителей обусловлен рядом их полезных свойств: большая площадь поверхности (более 500 м²/г), узкое распределение пор по размерам, стабильность в широком диапазоне температур и устойчивость в различных химических процессах.

В работе для окислительных процессов использовались катализаторы, содержащие в качестве активной фазы оксиды молибдена, вольфрама или ванадия, нанесенные на мезопористый силикат типа MCM-41 [170]. Катализаторы получали пропиткой носителя из водных растворов аммонийных солей соответствующих металлов с последующей сушкой и прокаливанием образца при 550°C.

Согласно результатам элементного анализа (табл.3.1) фактические значения массовой доли соответствующих металлов хорошо согласуются в расчетными. Обозначения катализаторов, используемые далее, также приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Элементный анализ синтезированных катализаторов.

Мольное соотношение МСМ-41/Ме	Рассчитанное содержание металла, % wt.			Фактическое содержание металла, % wt.			Обозначение катализатора
	Mo	W	V	Mo	W	V	
40	3,53	3,42	1,88	2,21	2,90	1,46	Me40
80	1,76	1,71	0,94	1,50	0,97	0,87	Me80
160	0,88	0,85	0,47	0,73	0,51	0,38	Me160

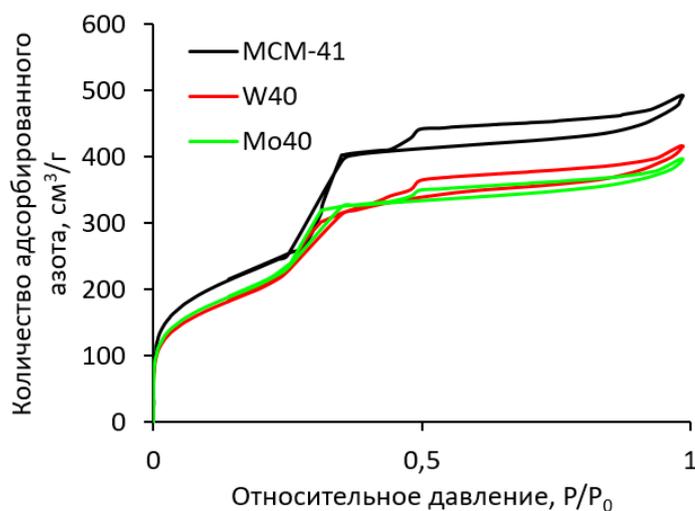


Рисунок 3.1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для носителя и катализаторов

Все полученные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 3.1) относятся к 4 типу с капиллярной конденсацией в диапазоне парциальных давлений 0,4-0,8, свидетельствующей о наличии мезопор. Изотермы катализаторов W40 и Mo40 аналогичны изотерме носителя МСМ-41, что указывает на сохранение пористой структуры носителя после нанесения соединения металла и последующего прокаливания. Текстуальные характеристики приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Текстурные свойства полученных образцов.

Образец	Площадь поверхности (БЕТ), м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, Å
W-40	763	0,64	24
W-40 после реакции	722	0,59	28
Mo-40	780	0,61	23
MCM-41	846	0,75	22

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.2) катализатор W40-MCM-41 до и после реакции окисления имеет одну и ту же структуру, что свидетельствует о сохранении мезопористого каркаса носителя после окисления в присутствии пероксида водорода. Распределение частиц W40 по размерам показано на рис. 3.2д.

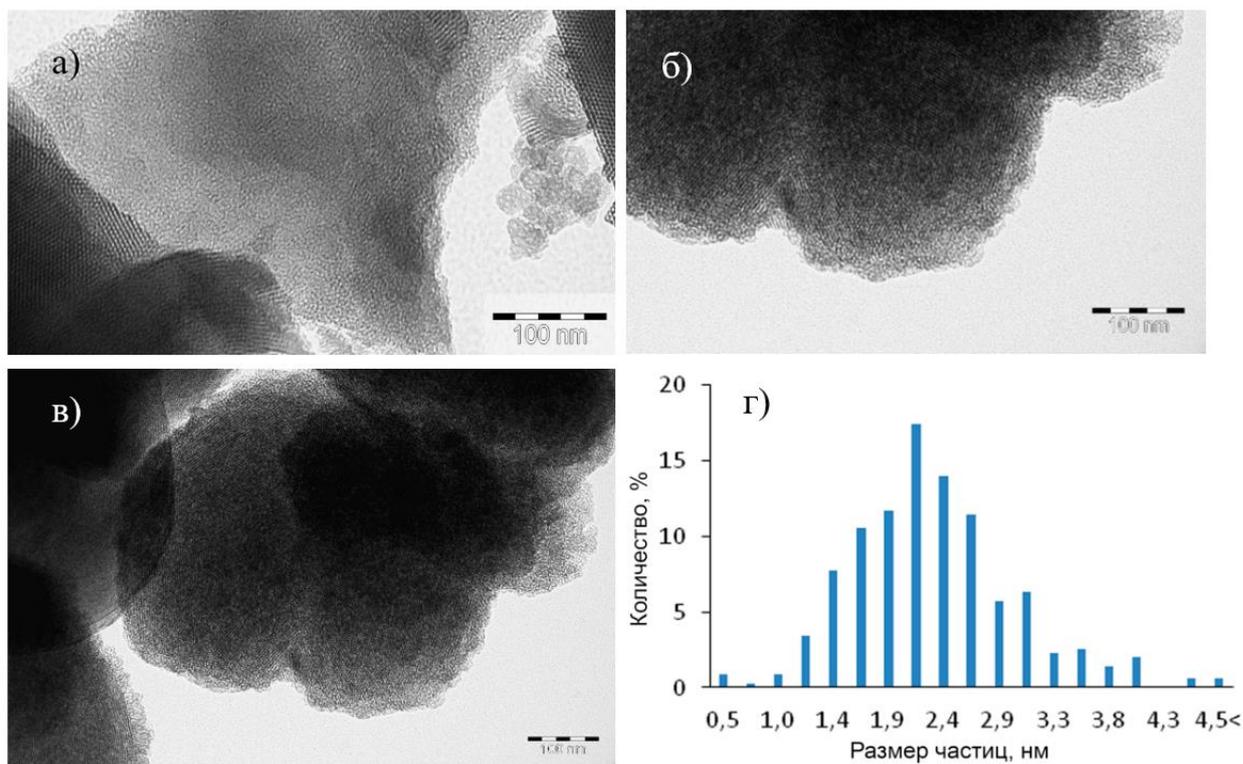


Рисунок 3.2. Изображения ПЭМ для полученных катализаторов (а, б, в) и распределение частиц по размерам для катализатора W40-MCM-41: а) MCM-41; б) W40-MCM-41 до реакции окисления; в) W40-MCM-41 после реакции окисления

Активность синтезированных катализаторов исследовали в реакции окисления модельной смеси, представляющей собой раствор дибензотиофена (500 ppm серы) в додекане. Выбор субстрата обусловлен рядом факторов: относительной инертностью к окислению, распространенностью в нефтяных фракциях, а также его широким использованием в литературе для

исследования различных каталитических систем, что позволяет проводить сравнение синтезированных катализаторов с известными в литературе системами. Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии. Во всех анализированных образцах после реакции обнаружен только соответствующий сульфен, так как промежуточный продукт окисления – сульфоксид, в условиях реакции быстро окисляется в сульфен.

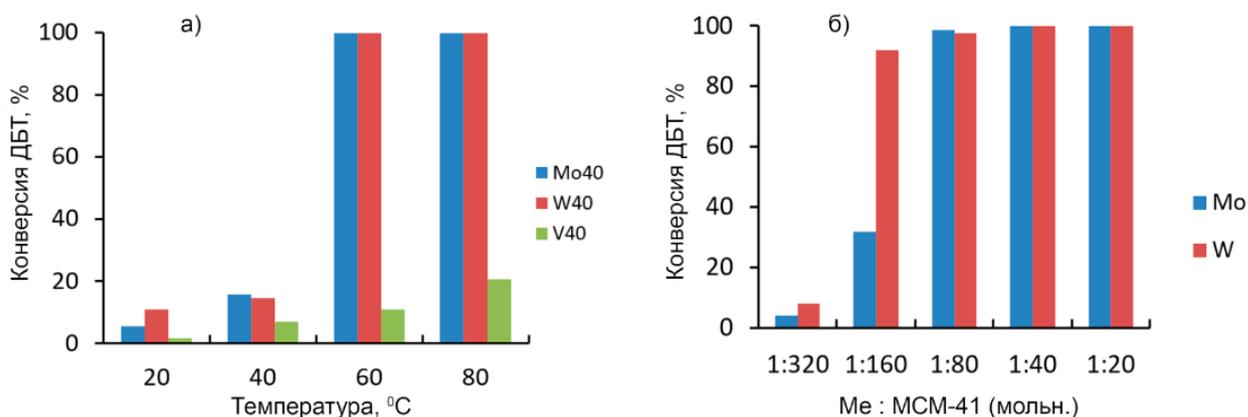


Рисунок 3.3. Сравнение активности синтезированных катализаторов при различной температуре (а) и влияние загрузки металла на конверсию ДБТ (б); условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 10:1$, 2 ч (а) и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 10:1$, 2 ч, 60°C, дозировка катализатора 1% масс. (б).

Согласно полученным результатам по сравнительной активности катализаторов реакцию окисления следует проводить при температуре не ниже 60°C (рис. 3.3а). Результаты активности катализаторов при разных температурах свидетельствуют, что высокую активность проявляют катализаторы, содержащие оксиды молибдена и вольфрама, тогда как в присутствии оксида ванадия конверсия дибензотиофена в указанных условиях не превышает 20%, что, по-видимому, отражает различную реакционную способность и устойчивость образующихся пероксокомплексов. Варьирование загрузки активной фазы показывает, что при низких ее величинах (мольное соотношение МСМ-41/металл 1:160, что соответствует массовой доле металла 0,8%) катализатор, содержащий оксид вольфрама, позволяет достичь конверсии ДБТ порядка 90%, тогда как в присутствии катализатора, содержащего в качестве активной фазы оксид молибдена, конверсия не превышает 40%. При дальнейшем увеличении содержания

активной фазы разница в конверсиях ДБТ, получаемая в присутствии молибден- и вольфрамсодержащих катализаторов, нивелируется (рис. 3.3б).

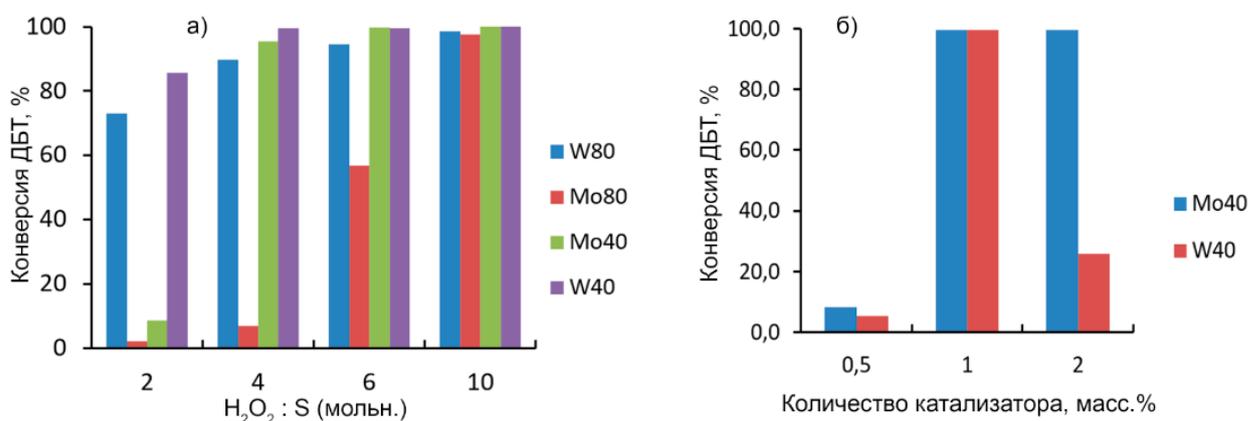


Рисунок 3.4. Влияние соотношения окислитель/сера (H_2O_2/S) (а) и количества катализатора (б) на конверсию ДБТ; условия окисления: 1 масс.% катализатор, $60^\circ C$, 2ч; (а) и $H_2O_2/S = 4:1$, 2ч, $60^\circ C$ (б).

На рисунке 3.4а приведены результаты окисления ДБТ при различном мольном соотношении пероксида водорода и содержания общей серы (мольные соотношения H_2O_2/S в диапазоне от 2:1 до 10:1). Четырехкратного избытка пероксида водорода достаточно для полного окисления ДБТ на катализаторах с мольным соотношением $Me:MCM-41 = 1:40$. Катализатор Mo80 активен только при большом избытке пероксида водорода, а катализатор W80 проявляет высокую активность при двукратном избытке пероксида водорода. Для катализаторов Mo40 и W40 полное окисление дибензотиофена достигается при 4-кратном избытке пероксида. В целом вольфрамсодержащие катализаторы менее чувствительны к количеству окислителя и хорошо работают при стехиометрическом количестве пероксида водорода (мольное соотношение H_2O_2/S 2:1).

Данные по изучению влияния количества катализатора на конверсию ДБТ приведены на рис 3.4б. Оптимальное количество катализатора составляет 1% масс., при котором достигается 100%-ная конверсия дибензотиофена, при дозировке катализатора W40 2% масс. конверсия субстрата снижается, что по-видимому, может быть связано с возможным разложением пероксида водорода при избытке катализатора.

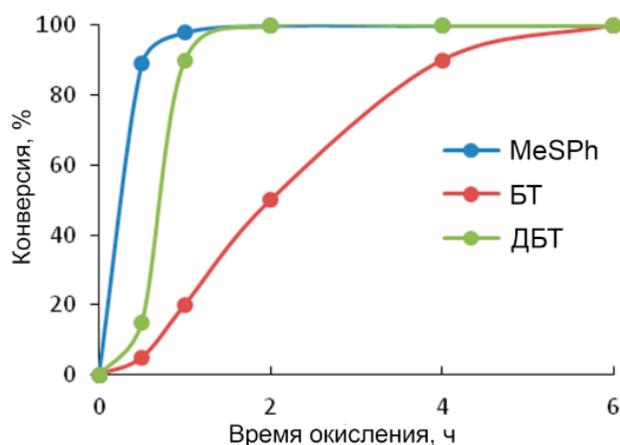


Рисунок 3.5. Влияние времени окисления на конверсию серосодержащих субстратов различной природы; условия окисления: 1 масс.% катализатора W40, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 4:1$, 60°C .

Согласно результатам окисления различных серосодержащих соединений активность субстратов к окислению снижается в ряду метилфенилсульфид > дибензотиофен > бензотиофен. Полученная зависимость хорошо коррелирует с литературными данными [27] и объясняется величиной электронной плотности на атоме серы: чем выше это значение, чем легче протекает окисление. Тем не менее следует отметить, что в присутствии синтезированного катализатора удается достичь исчерпывающего окисления каждого субстрата, различается только время реакции, необходимое для достижения 100% конверсии: для метилфенилсульфида это 1 ч, для ДБТ – 2 ч, для бензотиофена – 6 ч.

3.1.1.2 Катализаторы на основе SBA-15

Среди мезопористых материалов наряду с MCM-41 значительный интерес представляет использование SBA-15 в качестве носителя благодаря таким свойствам как: узкое распределение пор по размерам (4.6–30 нм), четко определенная структура пор и распределение по размерам, большая площадь поверхности, высокая термическая стабильность и устойчивость к окислению. Катализаторы на основе SBA-15 нашли применение в самых различных промышленных процессах, среди которых стоит выделить: окислительные превращения алканов [213], алкенов [214], ароматических углеводородов [215], окисление спиртов [216], монооксида углерода [217], восстановительных процессах [218], при очистке сточных вод [219] и т.д. В

последнее время данный носитель интенсивно применяется при синтезе катализаторов для процесса окислительного обессеривания [114].

Ниже приведены результаты исследования активности молибденсодержащих катализаторов, нанесенных на мезопористый силикат типа SBA-15.

3.1.1.2.1 Роль кислотности носителя в активности катализатора

Катализаторы на основе SBA-15, содержащие оксид молибдена, по аналогии с MCM-41 получали пропиткой из растворов гептамолибдата аммония с последующим прокаливанием при 550°C. Катализатор HPMo/SBA-15, содержащий в качестве активной фазы фосфорномолибденовую кислоту, синтезировали пропиткой из раствора соответствующей кислоты с последующим высушиванием. Для исследования влияния кислотности носителя синтезировали катализаторы, нанесенные на алюмосиликат Al-SBA-15 с массовой долей алюминия 1%. Таким образом, был синтезирован ряд катализаторов на основе силиката и алюмосиликата типа SBA-15, в которых активная фаза представлена оксидом молибдена или фосфорномолибденой кислотой. Исследование закономерностей окисления модельной смеси на основе дибензотиофена помогло ответить на вопрос о влиянии природы активной фазы и кислотности носителя на активность синтезированного катализатора [172].

Результаты исследования катализаторов и носителей методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота приведены на рис. 3.6 и табл. 3.3.

Таблица 3.3. Текстуальные характеристики и результаты элементного анализа катализаторов и носителей.

Образец	Количество металла, % масс.		Текстуальные характеристики		
	Al	Mo	Площадь поверхности (м ² /г)	Объем пор (см ³ /г)	Размер пор (Å)
SBA-15	-	-	521	0,53	44
5%Mo/SBA-15	-	5,5	481	0,52	44
7%Mo/SBA-15	-	7,3	459	0,50	43
HPMo/SBA-15	-	6,9	305	0,40	37
Al-SBA-15	1,2	-	465	0,41	46
5%Mo/Al-SBA-15	1,1	5,2	398	0,41	44
7%Mo/Al-SBA-15	1,1	7,0	357	0,40	43
7%Mo/Al-SBA-15 после 10 циклов окисления	1,1	6,8	341	0,40	44

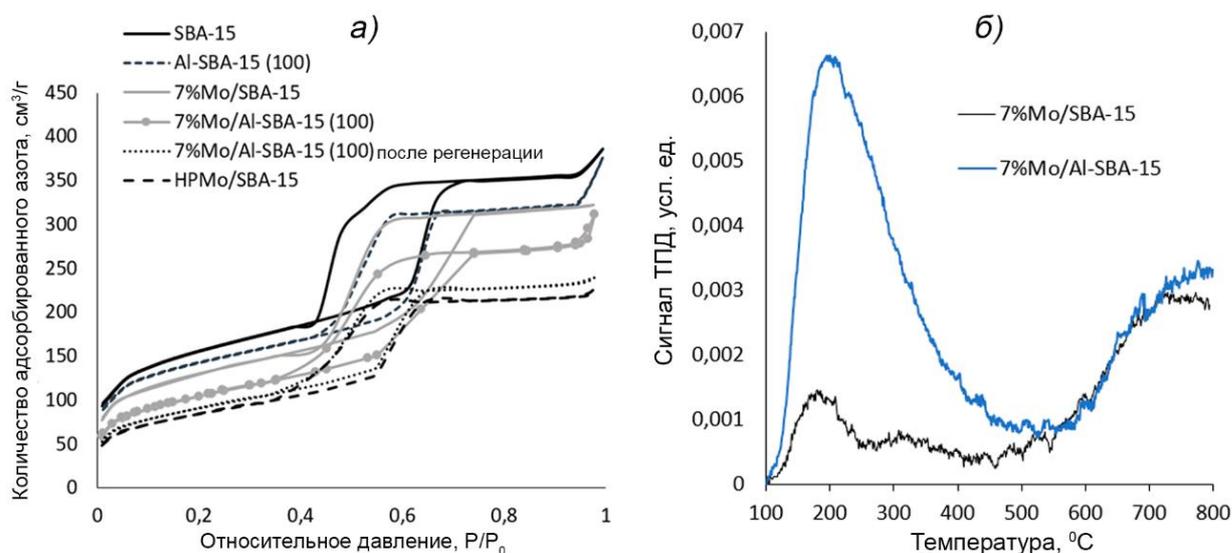


Рисунок 3.6. а) изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота; б) термопрограммируемая десорбция аммиака для катализаторов.

Изотермы адсорбции-десорбции азота всех образцов относятся к типу IV с петлями гистерезиса и капиллярной конденсацией в диапазоне парциальных давлений от 0,4 до 0,8, что свидетельствует о наличии мезопористого каркаса. Согласно результатам элементного анализа (табл. 3.3) экспериментально найденное содержание металлов несколько превышает теоретическое, поскольку для модифицирования использовали 5%-ный

избыток соединения металла. Добавление оксида молибдена приводит к небольшому уменьшению площади поверхности и размера пор вследствие их частичного заполнения. Также следует отметить, что среди синтезированных катализаторов HPMo/SBA-15 имеет наименьшую площадь поверхности и размер пор из-за большого размера молекулы фосфорно-молибденовой кислоты по сравнению с оксидом молибдена. Для регенерированного $7\% \text{Mo/Al-SBA-15}$ после 10 циклов окисления-регенерации площадь поверхности и размер пор сопоставимы с исходным катализатором, что свидетельствует о том, что процессы окисления и регенерации не оказывают значительного влияния на структуру катализатора. Элементный анализ отработанного катализатора показывает, что после окисления и регенерации промывкой ацетоном не происходит значительного выщелачивания активных центров катализатора.

Введение 1% по массе алюминия в структуру носителя позволяет увеличить его кислотность с 0,384 до 0,431 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$ (рис. 3.6б). Кислотные центры носителя способствуют ускорению реакции окисления за счет координации серосодержащих соединений, являющихся основаниями Льюиса. Кривые термодесорбции имеют ярко выраженные максимумы около 190°C , соответствующие слабокислотным центрам, а также максимумы при 750°C , соответствующие сильнокислотным центрам. Катализатор $7\% \text{Mo/Al-SBA-15}$ содержит гораздо больше слабых кислотных центров по сравнению с $7\% \text{Mo/SBA-15}$, что может объяснить различия в каталитической активности этих двух катализаторов.

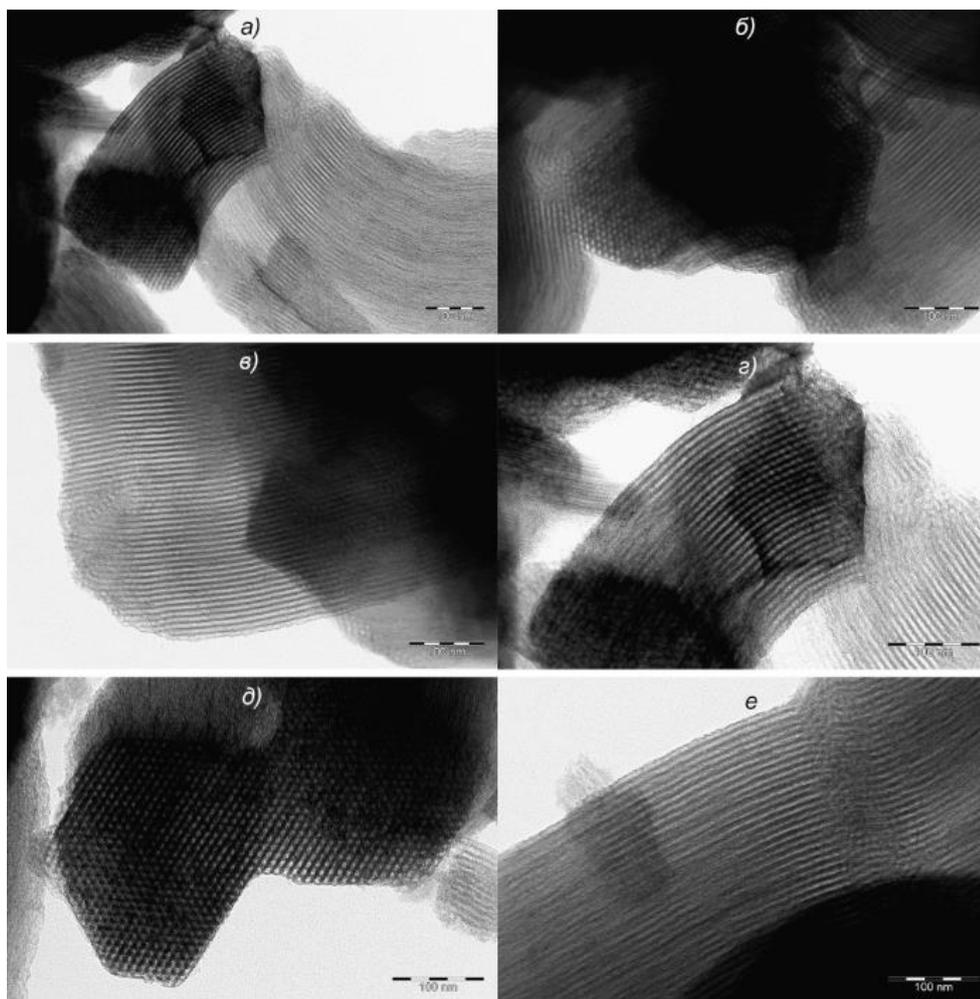


Рисунок 3.7. Изображения просвечивающей электронной микроскопии полученных носителей и катализаторов: (а) SBA-15; (б) Al-SBA-15; (в) 7% Mo/SBA-15; (г) HPMo/SBA-15; (д) 7% Mo/Al-SBA-15 свежий, (е) 7% Mo/Al-SBA-15 после регенерации.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии полученных катализаторов (рис. 3.7) все образцы имеют хорошо упорядоченную гексагональную структуру и параллельные каналы, характерные для данного типа носителя. Носитель Al-SBA-15 сохраняет гексагональную структуру SBA-15, а добавка оксида молибдена и фосфорно-молибденовой кислоты не влияет на исходную структуру SBA-15, и эта структура не меняется и для отработанного катализатора после 10 циклов окисления-регенерации (рис. 3.7е).

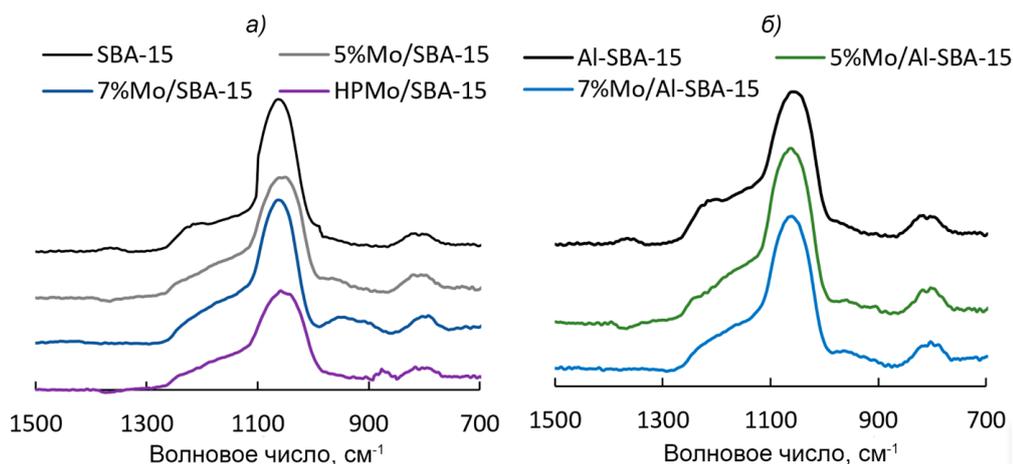


Рисунок 3.8. ИК-спектры катализаторов на носителе SBA-15 (а) и Al-SBA-15 (б)

На рисунке 3.8 приведены ИК-спектры катализаторов и носителей. Пики при 1086 и 805 см^{-1} относятся к асимметричному и симметричному валентным колебаниям Si-O-Si соответственно [220]. Пик при 878 см^{-1} связан с валентным колебанием Mo-O-Mo в фосфорномолибденовой кислоте [221]. Интенсивность пиков Si-O-H (1240 см^{-1}) снижается для модифицированных образцов, что указывает на экранирование поверхности материала оксидами металлов.

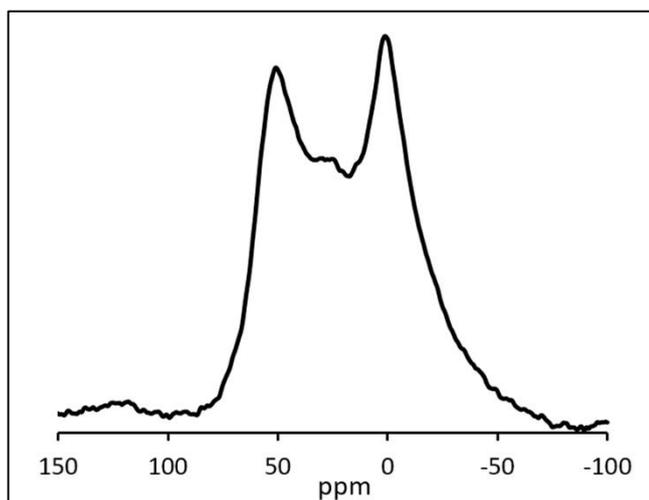


Рисунок 3.9. Al^{27} ЯМР-спектр носителя Al-SBA-15

Носитель, содержащий алюминий, также исследовали методом твердофазной ЯМР-спектроскопии (рис. 3.9). В спектре образца наблюдаются пики, отвечающие тетра- (51,7) и октаэдрическому (-0,7) окружению алюминия, что согласуется со структурой алюминийсодержащего SBA-15 [222]. Появление полосы в области 25-30 м.д. свидетельствует о наличии

пентакоординированного алюминия [223]. Тетраэдрическое окружение объясняет наличие в этом носителе сильных брэнстедовских кислотных центров [224].

Активность полученных катализаторов исследовали на модельной смеси ДБТ в додекане с исходным содержанием серы 500 ppm, продуктом окисления ДБТ является соответствующий сульфен.

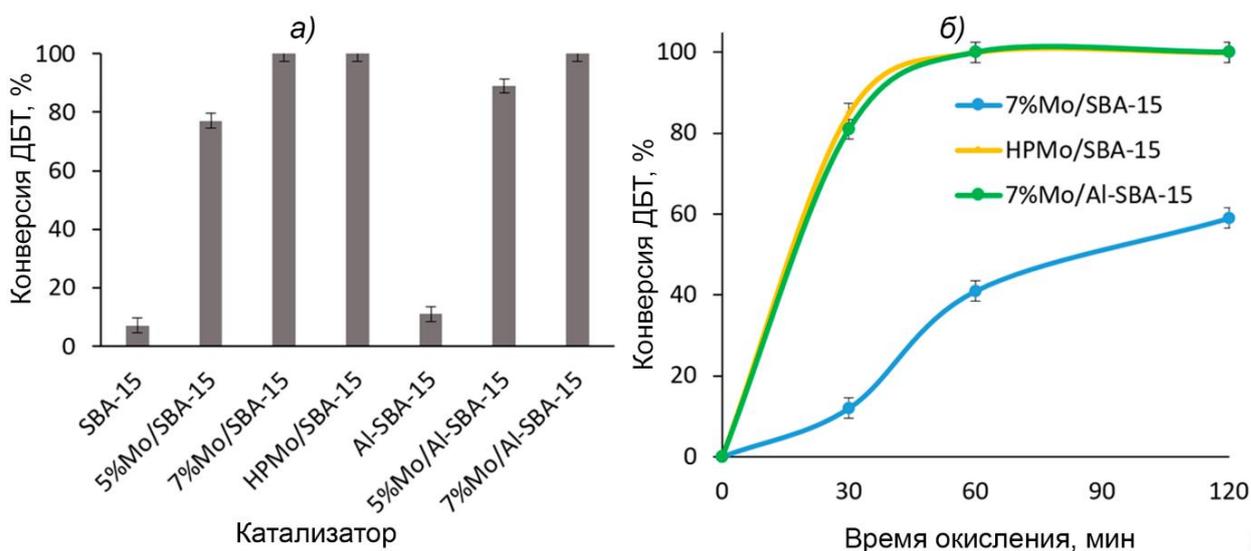


Рисунок 3.10. Влияние природы катализатора на конверсию дибензотиофена. Условия окисления: (а) 60°C, 30 мин, 0,5% масс. дозировка катализатора, $H_2O_2:S=6:1$ (мольн.); (б) 60°C, 0,25% масс. дозировка катализатора, $H_2O_2:S=6:1$ (мольн.)

На рисунке 3.10 приведены результаты окисления ДБТ в присутствии катализаторов и носителей. В присутствии носителей конверсия ДБТ связана с его адсорбцией в порах и это значение несколько выше для алюмосиликата Al-SBA-15, вне зависимости от типа носителя, повышение содержания молибдена с 5 до 7% массовых способствует увеличению конверсии ДБТ. Три из синтезированных катализаторов в условиях проведения процесса позволяют достичь исчерпывающего окисления дибензотиофена: 7% Мо-SBA-15, HPMo/SBA-5, 7% Мо-Al-SBA-15.

Как видно из рисунка 3.10а, при дозировке катализатора 0,5% разницы между катализаторами 7% Мо-SBA-15 и 7% Мо-Al-SBA-15 нет, так как в обоих случаях конверсия достигает 100%. При высокой дозировке катализатора (0,5% по массе) количество активных центров в виде пероксокомплексов молибдена достаточно для полного окисления

дибензотиофена. Разница между катализаторами становится заметной при уменьшении дозировки вдвое (рис 3.10b). В этих условиях отчетливо прослеживается роль алюминия, так как его наличие в структуре катализатора способствует ускорению окисления. Это связано с тем, что введение алюминия в состав носителя повышает его кислотность и, таким образом, способствует координации дибензотиофена, являющегося основанием Льюиса. Таким образом, введение в носитель кислотных центров позволяет добиться полного окисления дибензотиофена при меньших дозировках катализатора при значительном повышении его активности. При уменьшении дозировки катализатора в 2 раза катализатор HPMo/SBA-15 также сохраняет свою активность и позволяет достичь исчерпывающего окисления субстрата. Исследование влияния условий проведения процесса на конверсию дибензотиофена далее проводили в присутствии двух катализаторов: HPMo/SBA-15 и $7\%\text{Mo-Al-SBA-15}$: в первом катализаторе кислотные свойства обусловлены природой активной фазы, а во втором – за счет носителя.

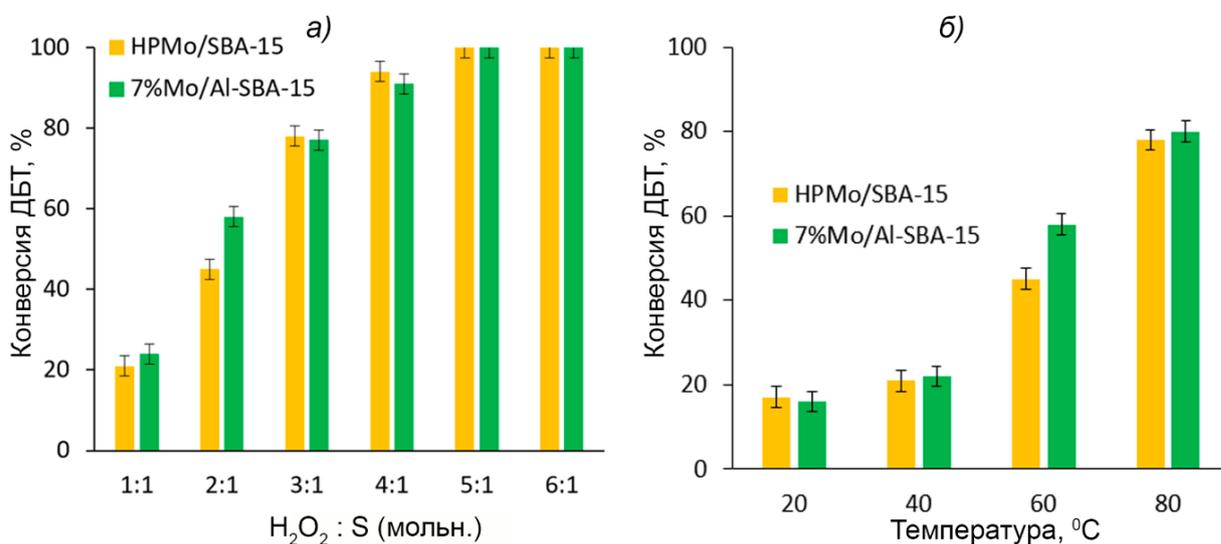


Рисунок 3.11. Влияние количества пероксида водорода (а) и температуры (б) на конверсию дибензотиофена. Условия окисления: (а) 60°C, 30 мин, 0.5% масс. дозировка катализатора; (б) 30 мин, 0.5% масс. дозировка катализатора, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=2:1$ (мольн.)

Влияние количества пероксида водорода на конверсию ДБТ показано на рис. 3.11а. В качестве окислителя был выбран перексид водорода, так как побочным продуктом реакции является только вода. Теоретически для

полного протекания реакции требуется двукратный избыток пероксида водорода. Однако полное окисление ДБТ за 30 мин в присутствии синтезированных катализаторов наблюдается только при 5-кратном избытке окислителя. Увеличение соотношения окислитель : сера выше 4:1 не приводит к значительному увеличению конверсии. Этот факт связан с тем, что в этих условиях все активные центры катализатора участвуют в образовании пероксокомплекса, и скорость реакции может лимитироваться десорбцией образующихся продуктов реакции – сульфонов; поэтому добавление избыточного количества окислителя не приводит к увеличению конверсии.

Согласно результатам по варьированию температуры реакции (рис. 3.11б), ее повышение способствует увеличению конверсии ДБТ. Повышение температуры позволяет не только увеличить реакционную способность дибензотиофена, но и увеличивает скорость десорбции продукта реакции – дибензотиофенсульфона - с поверхности катализатора (сульфоны хорошо адсорбируются за счет образования водородных связей [225] на поверхности катализатора).

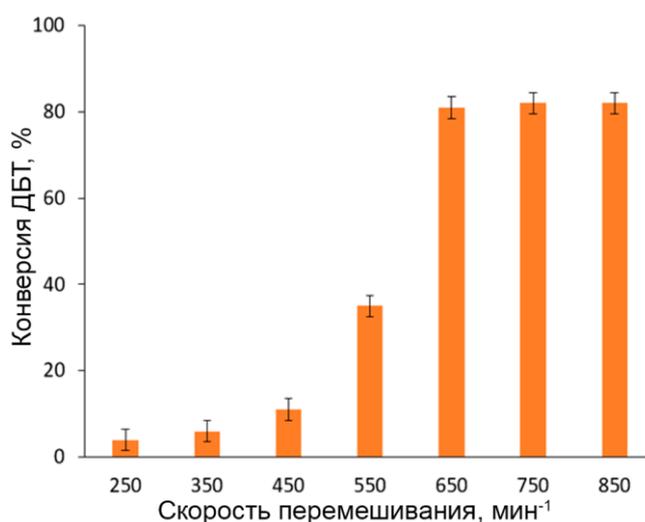


Рисунок 3.12. Влияние скорости перемешивания на конверсию дибензотиофена. Условия окисления: 60°C, 0.25% масс. дозировка катализатора 7%Mo/Al-SBA-15, H₂O₂:S=6:1 (мольн.), 30 мин

Поскольку реакция окисления ДБТ протекает в трехфазной системе (жидкость-жидкость-твердый катализатор), было важно оценить диффузионные ограничения во время реакции. Дибензотиофен окислялся при различных скоростях перемешивания реакционной смеси (рис. 3.12). Согласно

полученным данным, скорость перемешивания должна быть не менее 650 об/мин и выше для эффективного протекания реакции [226]. При уменьшении скорости перемешивания не достигается равномерного распределения твердого катализатора в объеме модельной смеси, что приводит к снижению конверсии ДБТ из-за агрегации частиц катализатора и снижения эффективной площади контакта фаз. В связи с этим все значения, приведенные в этой статье, получены при скорости перемешивания при 650 об/мин.

Результаты окисления различных серосодержащих субстратов в присутствии двух исследуемых катализаторов приведены на рис. 3.13. Окисление проводили в условиях, при которых достигается полная конверсия ДБТ: 60°C, 30 мин, 0,5% масс. катализатор, мольное соотношение пероксида водорода к сере 6:1. Количество субстрата в каждом случае выбирали так, что исходное содержание общей серы во всех модельных смесях составляло 500 ppm. Окислялись следующие серосодержащие соединения: метилфенилсульфид (MeSPh), дибензилсульфид (Bn₂S), бензотиофен (БТ), 5-метилбензотиофен (MeБТ), 4-метилдибензотиофен (MeДБТ), 4,6-диметилдибензотиофен (Me₂ДБТ).

Реакционная способность анализируемых серосодержащих субстратов убывает в следующем ряду метилфенилсульфид > дибензотиофен > дибензилсульфид > диметилдибензотиофен > метилдибензотиофен > бензотиофен > метилбензотиофен. Указанная зависимость сопряжена с двумя основными факторами: электронной плотностью на атоме серы (чем выше электронная плотность, тем легче протекает окисление), а также стерическими факторами и доступностью электронной плотности на атоме серы. Значительно более низкая конверсия БТ в реакциях окисления связана с меньшей электронной плотностью на атоме серы по сравнению с другими субстратами [27].

Для катализатора НРМо/SBA-15 характерно, что окисление разветвленных производных дибензотиофена и дибензилсульфида затруднено, что связано с меньшим размером пор катализатора и

возникающими стерическими трудностями, что было показано выше при сравнении текстурных характеристик катализаторов. Таким образом, следует отметить, что подход, связанный с модификацией носителя увеличением его кислотности позволяет не только синтезировать более доступный катализатор за счет использования более доступных предшественников при синтезе (гептамолибдат аммония существенно доступнее фосфорномолибденовой кислоты), но и способствует лучшей диффузии стерически затрудненных сероорганических молекул к активным центрам катализатора за счет использования в качестве активной фазы оксида молибдена.

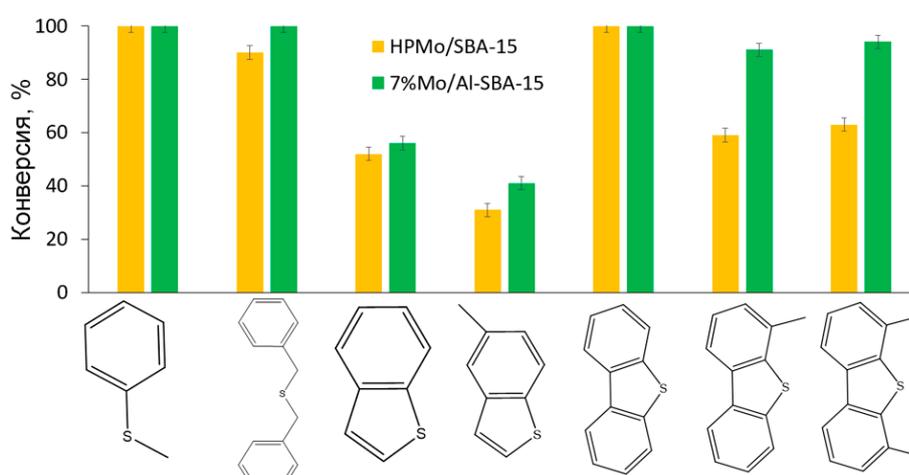


Рисунок 3.13. Окисление различных серосодержащих субстратов. Условия окисления: (а) 60°C, 30 мин, 0.5% масс. дозировка катализатора, H₂O₂:S=6:1 (мольн.)

Согласно схеме 3.14, присутствие алюминия в структуре носителя приводит к образованию кислотных центров Бренстеда, координирующих серосодержащие соединения в порах катализатора. На первой стадии оксид молибдена в присутствии пероксида водорода образует соответствующий пероксокомплекс, который далее окисляет молекулу дибензотиофена до соответствующего сульфоксида, который является нестабильным соединением и быстро окисляется до соответствующего сульфона.

Наличие кислотных центров позволяет более эффективно координировать серосодержащие соединения, что объясняет, почему фосфорномолибденовая кислота, нанесенная на SBA-15, показывает схожие результаты с оксидом молибдена, нанесенным на более кислый Al-SBA-15.

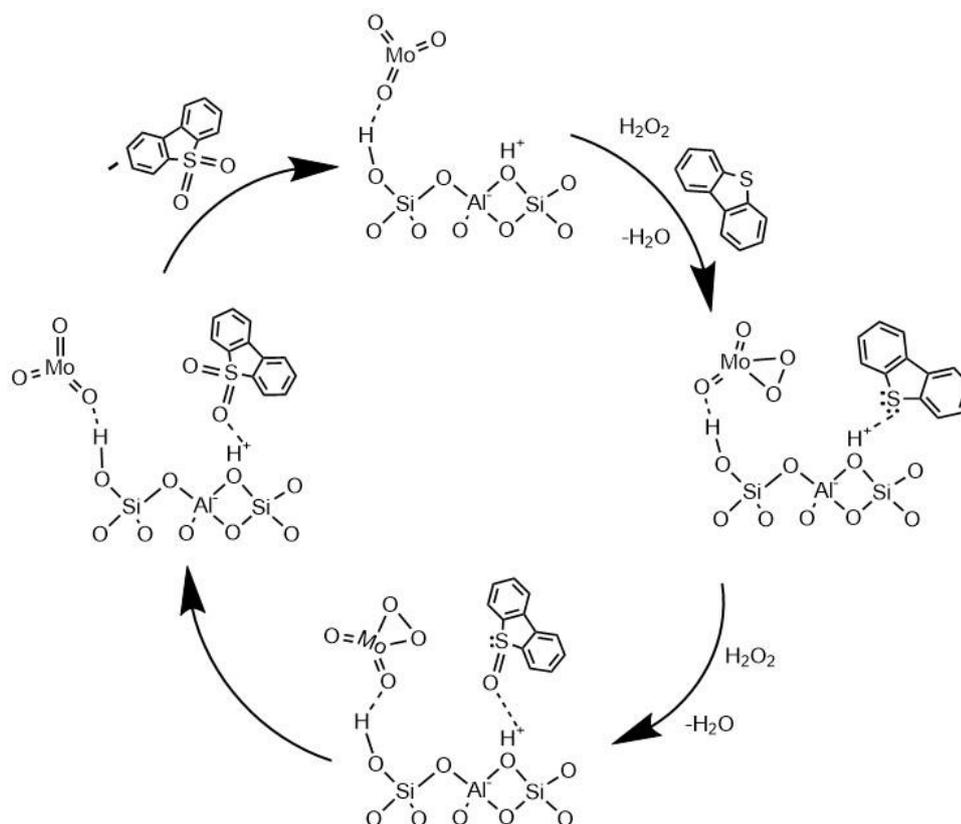


Рисунок 3.14. Предполагаемая схема реакции

Поскольку синтезированные катализаторы планируется использовать для окислительного обессеривания реальных топлив, важно оценить максимальную концентрацию соединений серы, которую можно снизить в присутствии обоих катализаторов, для чего были получены модельные смеси ДБТ с содержанием серы от 250 до 2000 ppm. На рис. 3.15а видно, что при увеличении исходного содержания серы от 500 до 1000 ppm конверсия ДБТ резко снижается. Этот эффект можно объяснить заполнением пор катализатора продуктами окисления (сульфоном ДБТ), которые легко адсорбируются в порах из-за их высокой полярности. В связи с этим после каждого цикла окисления необходимо регенерировать катализатор. Важно отметить, что заполнение пор катализатора НРМо/SBA-15 происходит быстрее, чем у катализатора 7%Мо/Al-SBA-15, что связано с меньшим размером пор у катализатора, содержащего фосфорномолибденовую кислоту.

Регенерацию катализатора проводили промывкой ацетоном и последующим высушиванием при 100°C до постоянной массы (рис. 3.15б), что позволяет сохранить работоспособность катализатора в течение не менее 10

циклов. Исследования влияния количества регенераций на конверсию ДБТ проводили на модельной смеси, содержащей 500 ppm серы.

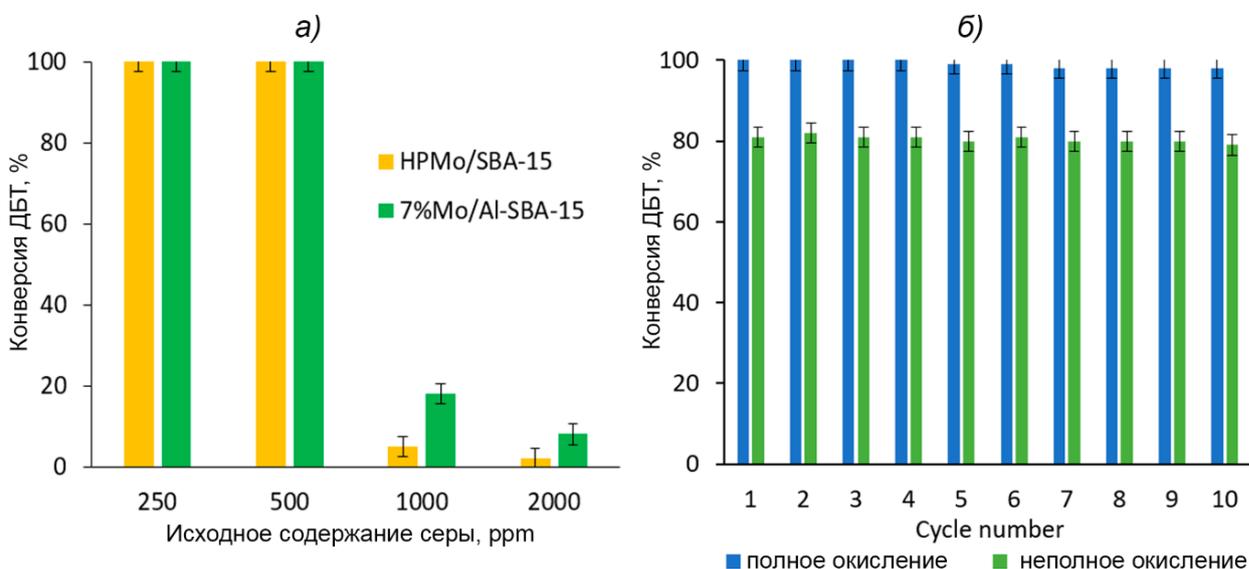


Рисунок 3.15. Влияние исходного содержания серы на конверсию ДБТ (а), окисление ДБТ в присутствии регенерированного катализатора (б). Условия окисления: (а) 60°C, 30 мин, 0.5% масс. дозировка катализатора, H₂O₂:S=6:1 (мольн.); (полное окисление) 60°C, 30 мин, 0.5% масс. дозировка катализатора 7%Mo/Al-SBA-15, H₂O₂:S=6:1 (мольн.); (неполное окисление) 60°C, 30 мин, 0.25% масс. дозировка катализатора 7%Mo/Al-SBA-15, H₂O₂:S=6:1 (мольн.)

В продуктах реакции окисления сульфоксид отсутствует, что свидетельствует о протекании реакции с образованием только сульфона(рис. 3.16). На рис. 3.16 также представлена хроматограмма ацетона после регенерации катализатора: Важно отметить, что в ацетоне пик дибензотиофена не наблюдается, а, следовательно, ДБТ не адсорбируется в порах катализатора, а полностью вступает в реакцию. Наличие пика дибензотиофенсульфона в ацетоне после промывки катализатора подтверждает сильное влияние адсорбции сульфона на активность катализатора в условиях проведения процесса.

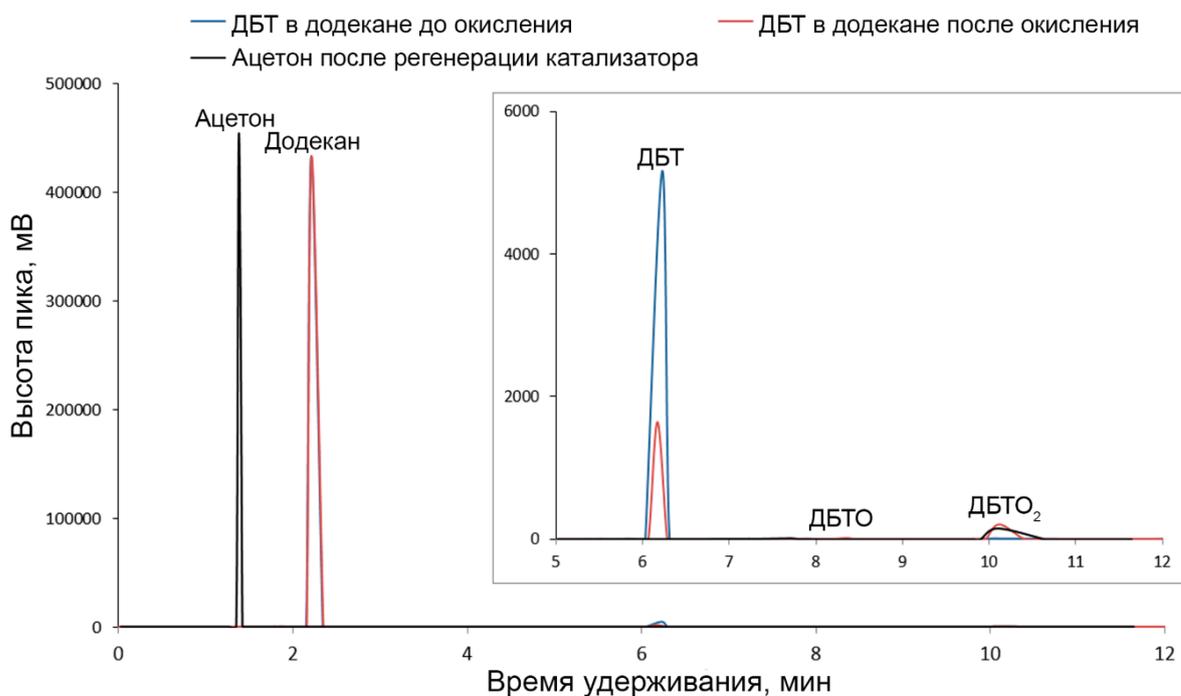


Рисунок 3.16. Хроматограммы модельной смеси дибензотиофена до и после окисления (условия окисления: 60°C, 30 мин, 0.5% масс. дозировка катализатора 7%Mo/Al-SBA-15, H₂O₂:S=2:1 (мольн.), а также ацетона после регенерации катализатора.

Были изучены физико-химические характеристики катализатора 7%Mo/Al-SBA-15 после окисления и регенерации. На рис. 3.7е видно, что гексагональная структура и параллельное расположение пор сохраняются после окисления, ИК-спектр катализатора после регенерации полностью идентичен таковому до окисления (рис. 3.17а), в дифрактограмме РФА наблюдается небольшое уменьшение интенсивности пика, отвечающего за кристаллическую структуру носителя (рис. 3.17б). Текстурные свойства и элементный анализ отработанного катализатора рассмотрены выше (рис.3.6) и доказывают, что после 10 циклов окисления-регенерации изменения в структуре и активности катализатора минимальны, т.е. некоторое разрушение кристаллической структуры катализатора не влияет на его активность в реакции окисления ДБТ.

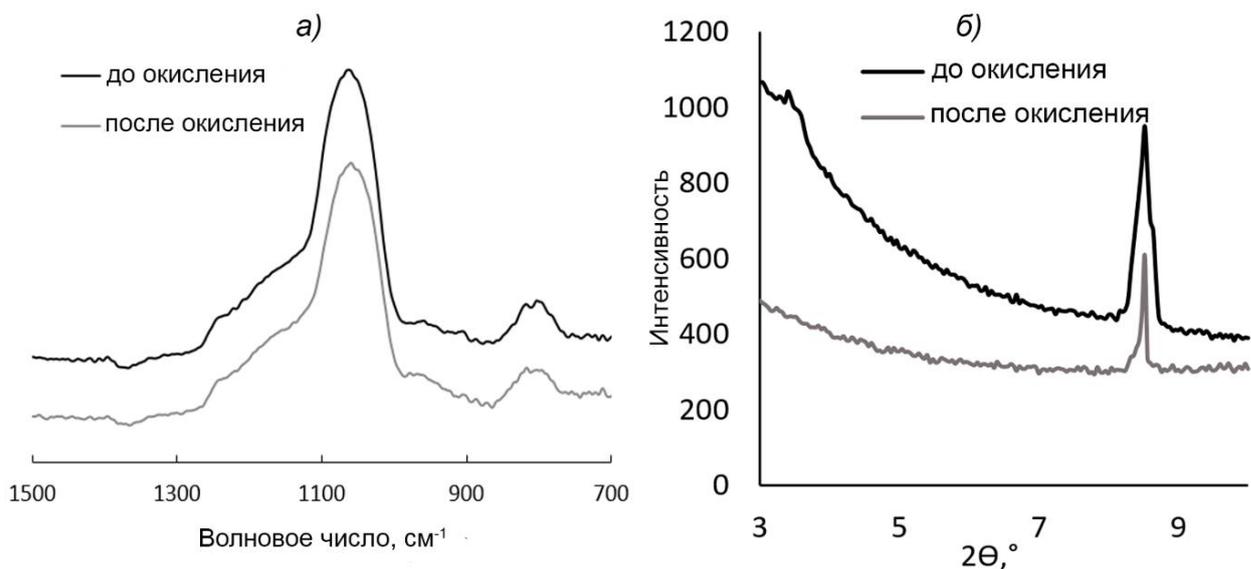


Рисунок 3.17. ИК-спектры и РФА-спектр катализатора 7%Mo/Al-SBA-15 до окисления и после окисления-регенерации

В таблице 3.4 приведены результаты сравнения активности синтезированного катализатора с известными в литературе аналогами, в которых в качестве носителя используется SBA-15. Синтезированный в настоящей работе катализатор отличается простотой состава и большей эффективностью в реакциях окисления. Основным преимуществом полученного катализатора является высокая активность, позволяющая осуществить полное окисление ДБТ за 30 мин.

Таблица 3.4. Сравнение активности катализаторов, нанесенных на SBA-15, в окислительном обессеривании.

Катализатор	Субстрат	Условия окисления	Конверсия, %	Ссылка
7%Mo/Al-SBA-15	ДБТ	60°C, 30 мин, 0.5% масс. кат., H ₂ O ₂ :S=5:1	100	Текущая работа
HPMo-IL/SBA-15 (IL-1-метил-3-(триметоксисилилпропил)-имидазолий хлорид)	ДБТ	60°C, 90 мин, 0.3% масс. кат., H ₂ O ₂ :S=2:1	90,6	[202]
SBA-15 + ImCl + MoO(O ₂) ₂	МФС	25°C, 60 мин, 3% масс. кат., H ₂ O ₂ :S=1:1	95	[227]
PMoV ₂ /SBA-15-NH ₂	ДБТ	60°C, 120 мин, 0.32% масс. кат., H ₂ O ₂ :S=16:1	97,8	[117]
20%MoO ₃ /SBA-15 + муравьиная кислота	4,6-Me ₂ ДБТ	70°C, 30 мин, 0.25% масс. кат., H ₂ O ₂ :S=10:1, H ₂ O ₂ /HCOOH = 1.5	99	[113]

Оксид молибдена, нанесенный на Al-SBA-15, обладающий кислотными свойствами, является эффективным катализатором окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода с активностью, превосходящей дорогостоящие аналоги на основе гетерополикислот. Кислотность носителя оказывает значительное влияние на эффективность проведения процесса пероксидного окислительного обессеривания. Варьирование кислотных свойств катализатора позволяет существенно изменять его свойства и более эффективно окислять различные классы серосодержащих соединений. Такие материалы имеют широкие перспективы для применения в окислении различных классов серосодержащих соединений и процессе окислительной сероочистки.

3.1.1.2.2 Влияние гидрофобности носителя на свойства катализатора

Несмотря на высокую активность мезопористых катализаторов, содержащих в качестве активной фазы оксиды молибдена, в процессе окисления происходит достаточно быстрая дезактивация катализатора, связанная с адсорбцией полярных продуктов окисления в порах катализатора.

Один из используемых подходов заключается в проведении реакции при температуре 80°C и выше, при которой увеличивается десорбция продуктов окисления из пор катализатора. Однако проведение окисления при повышенной температуре может приводить к снижению селективности катализаторов и способствовать окислению углеводородных компонентов топлив и ухудшению качества получаемых фракций.

Существуют альтернативные подходы к снижению сорбции продуктов окисления в порах катализатора. В одном из них в качестве носителей катализаторов окислительного обессеривания используются гидрофобные материалы, такие как полимерные матрицы [228] или активированный уголь [229]. Несмотря на эффективность таких систем, они дороги и могут частично разрушаться в процессе окисления. Поэтому представляет интерес синтез гидрофобизированных силикатов (которые могут быть лишены таких недостатков) в качестве носителей катализаторов окислительного обессеривания.

В литературе описаны примеры успешного синтеза гидрофобизированных силикатов, в том числе и SBA-15 [230]. Известные способы гидрофобизации поверхности мезопористых силикатов в основном основаны на взаимодействии силанольных групп поверхности с алкилсиланами, или с ионными жидкостями, чаще всего на основе имидазола. Использование алкилсодержащих силанов, как и в [231], позволило не только минимизировать заполнение пор продуктами окисления, но и снизить температуру окисления. Так, окисление сульфидов (метилфенилсульфид) достигает максимума при 30°C. Хотя этот метод способствует повышению гидрофобности поверхности, для химической иммобилизации металлов необходим еще один этап функционализации поверхности. Использование ионных жидкостей позволяет избежать этой стадии, поскольку ионная жидкость может выступать как в качестве гидрофобизатора, так и в качестве компонента для связывания соединений молибдена. Так, авторы исследования [232] использовали имидазол для модификации поверхности и дальнейшего

связывания с фосфорной кислотой. В качестве контроля в данной работе использовали немодифицированный ионной жидкостью SBA-15 и было показано, что модификация ионной жидкостью облегчает взаимодействие на границе раздела с модельной смесью, повышая конверсию серосодержащего субстрата. Однако имидазол достаточно дорогой прекурсор, и в литературе имеются примеры использования аминоксодержащих катализаторов [212], хотя в качестве активной фазы использовались дорогостоящие гетерополиоксиды. В настоящем разделе приведено сравнение катализаторов, полученных иммобилизацией с использованием доступных солей аммония и триэтиламина [174].

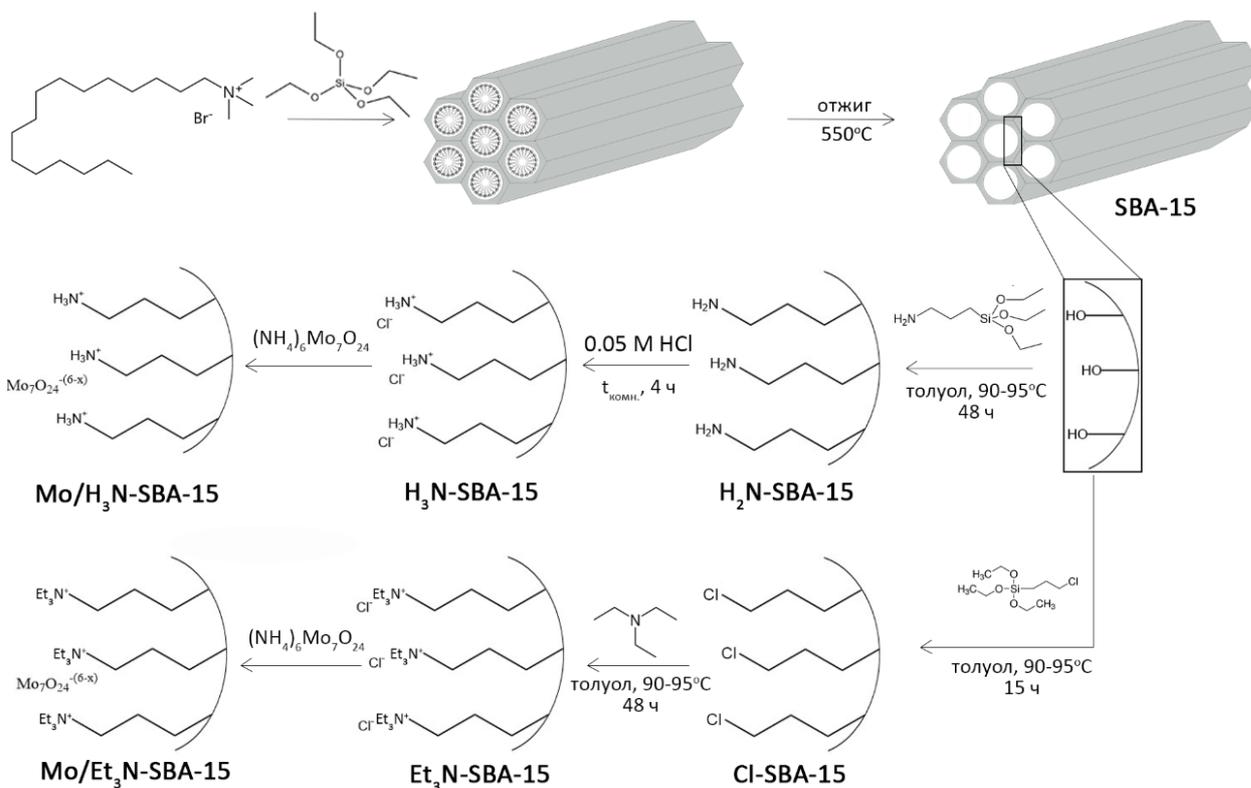


Рисунок 3.18. Схема получения катализаторов.

Синтез катализаторов проводили согласно схеме, изображенной на рис. 3.18. Для связывания аниона гептамолибдата использовали аммонийные фрагменты H₃N⁺ либо триэтиламинорные Et₃N⁺. Первый тип получали по реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана с гидроксильными группами на поверхности SBA-15 с последующим протонированием аминогрупп. Носитель Et₃N-SBA-15 синтезировали по реакции 3-хлорпропилтриэтоксисилана с силанольными группами на поверхности SBA-15 с последующим замещением

атома хлора на триэтиламин. Для каждого носителя было получено по два образца с разным содержанием органической групп с целью последующего нанесения 5 и 10 масс. % молибдена соответственно. Носители с меньшим количеством функциональных групп обозначены (I), с большим - (II).

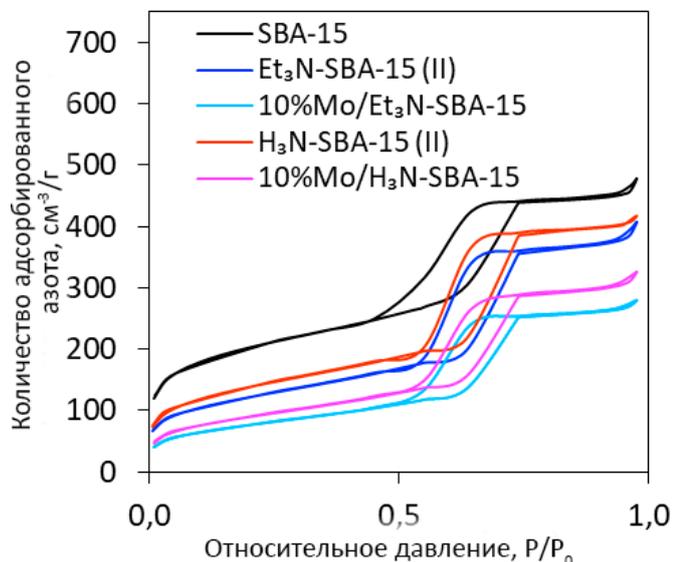


Рисунок 3.19. Изотермы адсорбции-десорбции азота полученных носителей и катализаторов.

Текстурные характеристики синтезированных материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 3.19, табл. 3.5). Изотермы всех образцов относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов. Синтезированный SBA-15 обладает высокой удельной поверхностью ($720 \text{ м}^2/\text{г}$) и параметрами, характерными для чистого мезопористого материала типа SBA-15 [114]. Модификация поверхности SBA-15 различными функциональными группами приводит к уменьшению площади поверхности, также наблюдается уменьшение объема пор, что свидетельствует о функционализации внутренней поверхности пор соответствующими группами.

Таблица 3.5. Текстуальные характеристики и содержание молибдена в различных образцах катализаторов

Образец	Текстуальные характеристики			Фактическое содержание молибдена, масс. %
	S БЭТ, м ² /Г	V _{пор} , см ³ /Г	D _{пор} , Å	
SBA-15	720	0,70	65	-
Cl-SBA-15	646	0,61	62	-
Et ₃ N-SBA-15 (I)	492	0,50	58	-
5%Mo/Et ₃ N-SBA-15	366	0,42	53	4,7
Et ₃ N-SBA-15 (II)	395	0,44	55	-
10%Mo/Et ₃ N-SBA-15	307	0,37	49	9,5
H ₃ N-SBA-15 (I)	482	0,48	61	-
5%Mo/H ₃ N-SBA-15	429	0,45	56	4,8
H ₃ N-SBA-15 (II)	348	0,40	59	-
10%Mo/H ₃ N-SBA-15	319	0,38	52	9,7

Иммобилизация молибдена также приводит к уменьшению площади поверхности и размера пор, при этом хорошо наблюдается аналогичная изотерма адсорбции/десорбции азота. Эта тенденция свидетельствует о закреплении металла внутри пор материала, а при значительном уменьшении объема пор их диаметр уменьшается незначительно, что позволяет субстратам в дальнейшем быстро диффундировать к активным центрам катализатора.

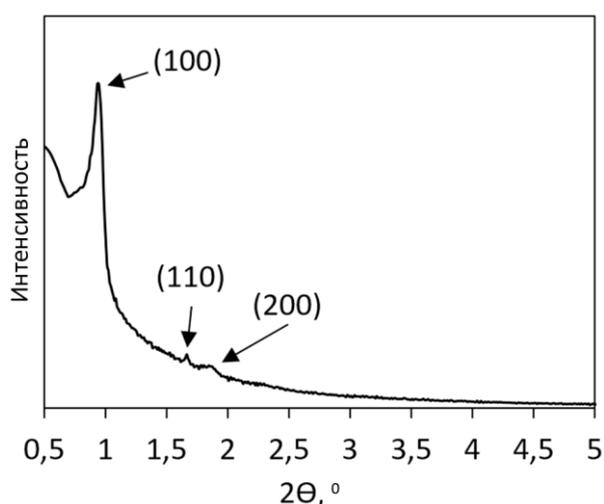


Рисунок 3.20. Дифрактограммы 10% Mo/Et₃N-SBA-15 под малым углом

По данным рентгенофазового анализа для катализатора 10% Mo/Et₃N-SBA-15 (рис. 3.20) модификация SBA-15 различными функциональными группами не приводит к его разрушению. Рефлексы d_{100} , d_{110} и d_{200} характерны

для SBA-15, что свидетельствует о сохранении структуры носителя в процессе синтеза катализатора.

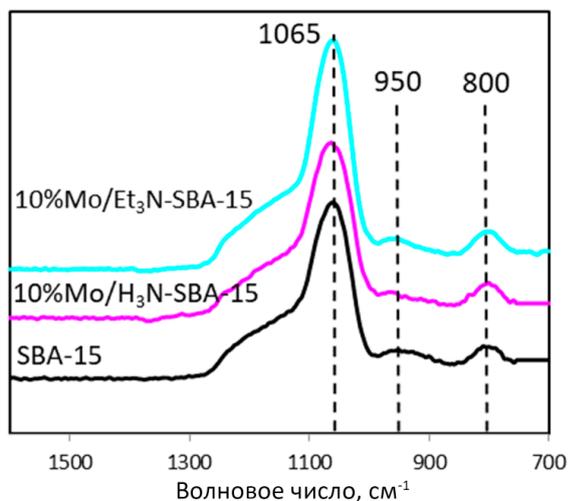


Рисунок 3.21. ИК-спектры полученных носителей и катализаторов.

Согласно данным ИК спектроскопии для носителя SBA-15 и катализаторов на его основе (рис.3.21) пики, расположенные при 1065 см⁻¹ и 800 см⁻¹ относятся к асимметричным колебаниям свободных атомов кислорода в связях Si-OH и симметричным колебаниям валентности группы Si-O-Si. Кроме того, при 950 см⁻¹ появляется типичная полоса, связанная с валентным колебанием группы Si-OH. Интенсивность всех описанных пиков после модификации поверхности практически не меняется [233].

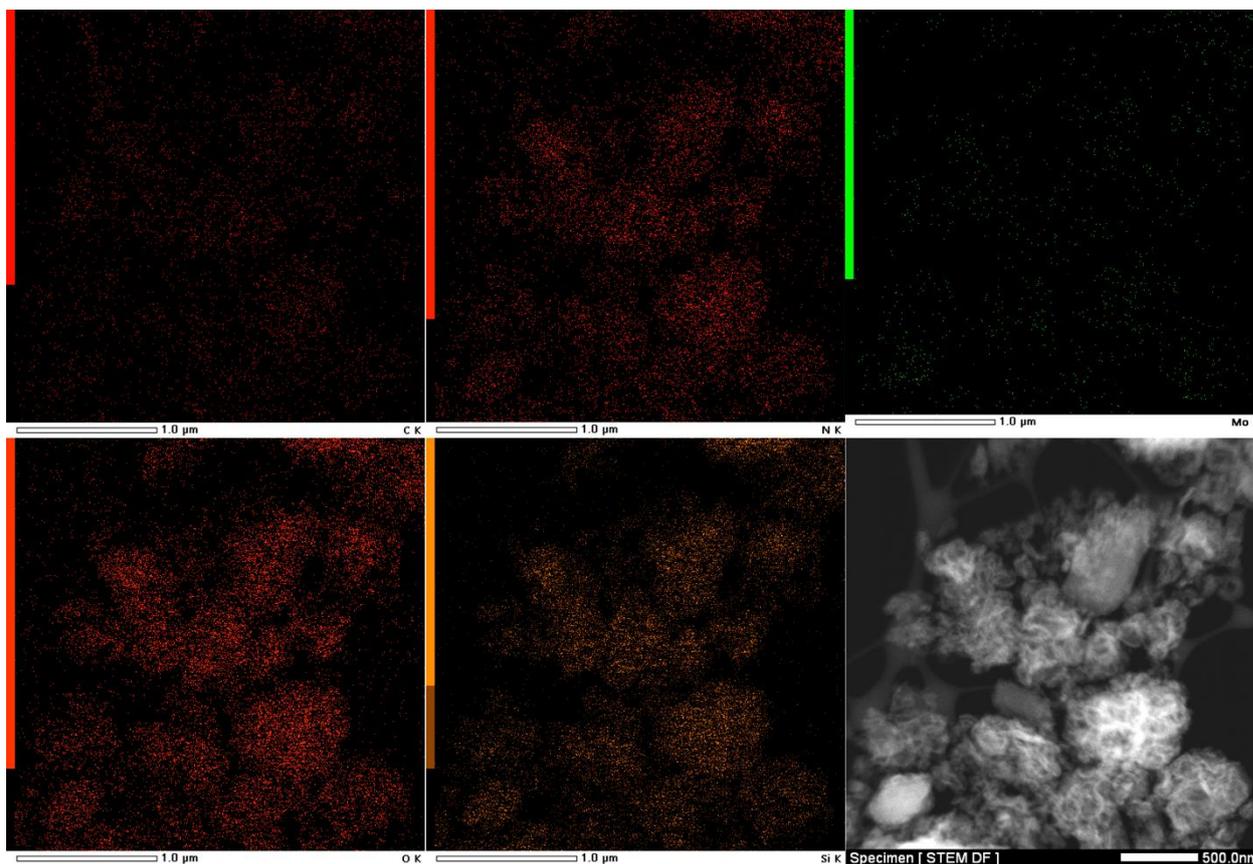


Рисунок 3.22. Изображения элементного картирования катализатора 10% Mo/Et₃N-SBA-15

Наличие молибдена и функциональных групп также определяли с помощью метода TEM EDX. Изображения картирования элементов для катализатора 10% Mo/Et₃N-SBA-15 показаны на рис. 3.22. Согласно результатам картирования, все основные элементы (кремний, молибден, азот, кислород, углерод) равномерно распределены, что свидетельствует об успешном модифицировании поверхности триэтиламиноом и последующем ионном обмене с молибдат-анионом.

Соотношение сигнал/шум TEM-EDX-картирования для молибдена достаточно низкое, что может быть связано с нахождением атомов молибдена внутри пор катализатора, так как по данным элементного анализа (табл. 3.5) содержание молибдена в катализаторе составляет 10%, и этого количества должно быть достаточно для обнаружения методом EDX.

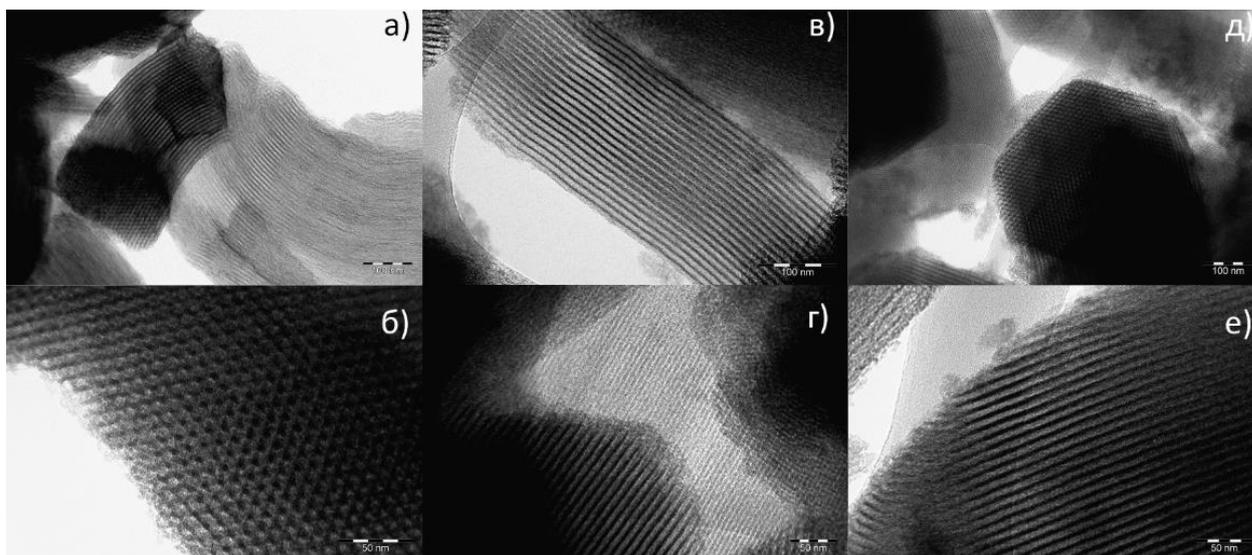


Рисунок 3.23. ПЭМ-микрофотографии SBA-15 (а,б), носителя $\text{Et}_3\text{N-SBA-15}$ (в,г) и катализатора 10% Mo/ $\text{Et}_3\text{N-SBA-15}$ (д,е)

На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, видно, что синтезированный SBA-15 имеет четко упорядоченные гексагональные поры и сеть параллельных каналов (рис.3.23). Функционализация поверхности органическими группами и последующее нанесение аниона молибдена не приводит к искажению структуры материала.

Активность синтезированных каталитических систем изучали, как и ранее, на модельной смеси дибензотиофена (исходное содержание общей серы 500 ppm). Результаты окисления дибензотиофена в присутствии синтезированных катализаторов приведены на рис. 3.24.

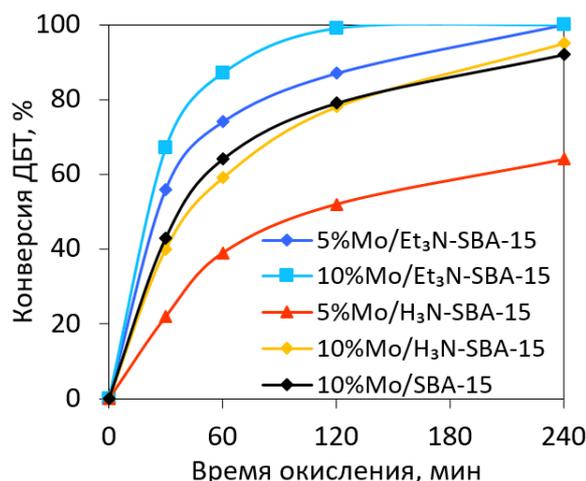


Рисунок 3.24. Зависимость конверсии ДБТ от времени окисления. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, ω (кат.) = 0,5% масс., 80°C

Катализаторы, содержащие 10% молибдена, более активны, чем их аналоги с содержанием молибдена 5%. Это может быть связано с тем, что при большем содержании металла образуется большее количество активных пероксокомплексов, которые окисляют ДБТ. Из приведенной кинетической зависимости (рис. 3.24) видно, что за 2 часа при четырехкратном избытке пероксида водорода в присутствии 10%Mo/Et₃N-SBA-15 удается достичь почти 100% конверсии ДБТ. В то же время катализаторы 5%Mo/Et₃N-SBA-15 и 10%Mo/H₃N-SBA-15 показывают аналогичную конверсию лишь за 4 часа окисления. Катализатор 5%Mo/H₃N-SBA-15 показал низкую конверсию (за 4 часа конверсия ДБТ составила 64%), в связи с чем в дальнейших опытах его не использовали.

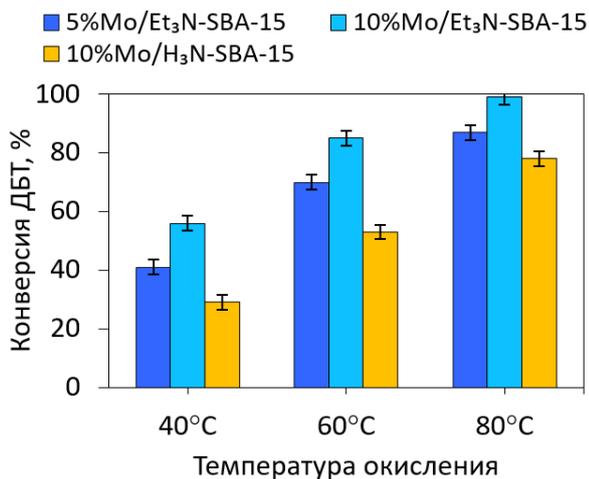


Рисунок 3.25. Влияние температуры на конверсию ДБТ. Условия окисления: H_2O_2 : $S = 4:1$, ω (кат.) = 0,5% масс., 120 мин

Для всех катализаторов снижение температуры приводит к снижению конверсии субстрата (рис. 3.25). Для катализаторов 5%Mo/Et₃N-SBA-15 и 10%Mo/H₃N-SBA-15 степень превращения падает сильнее при снижении температуры от 80 до 60°C, чем для катализатора 10%Mo/Et₃N-SBA-15. Этот эффект можно объяснить тем, что адсорбция сульфонов в порах катализатора, содержащего аммонийные фрагменты, протекает легче по сравнению с триэтиламинсодержащим аналогом, и, следовательно, при снижении температуры на конверсию влияет не только скорость окисления ДБТ, но и скорость десорбции продуктов окисления из пор катализатора. Адсорбированный сульфон может затруднить диффузию ДБТ в поры катализатора. В дальнейших опытах реакции окисления проводили при 60°C, при которой разница в активности катализаторов проявляется ярче.

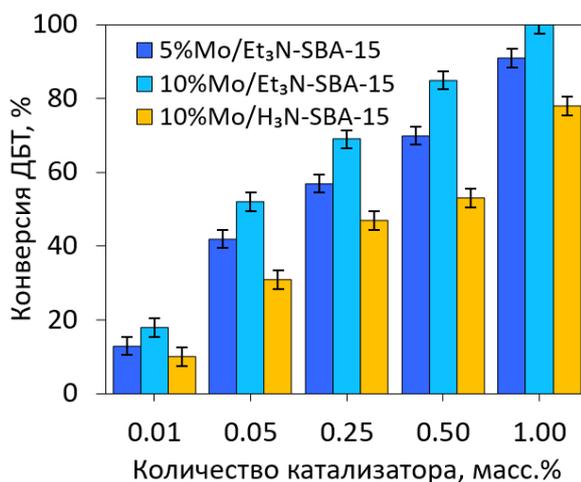


Рисунок 3.26. Влияние дозировки катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, 120 мин, 60°C

Для изучения зависимости конверсии дибензотиофена от дозировки катализатора количество последнего варьировали в пределах от 0,05% до 1% по массе (рис. 3.26). Увеличение количества катализатора приводит к монотонному увеличению конверсии ДБТ, такая тенденция наблюдается для всех катализаторов. Увеличение количества катализатора в реакционной смеси приводит к увеличению числа активных центров, что способствует увеличению количества образующихся пероксокомплексов, являющихся источником активного кислорода. Использование дозировки 1,0 масс.% обеспечивает 100% конверсию ДБТ для катализатора 10%Mo/Et₃N-SBA-15.

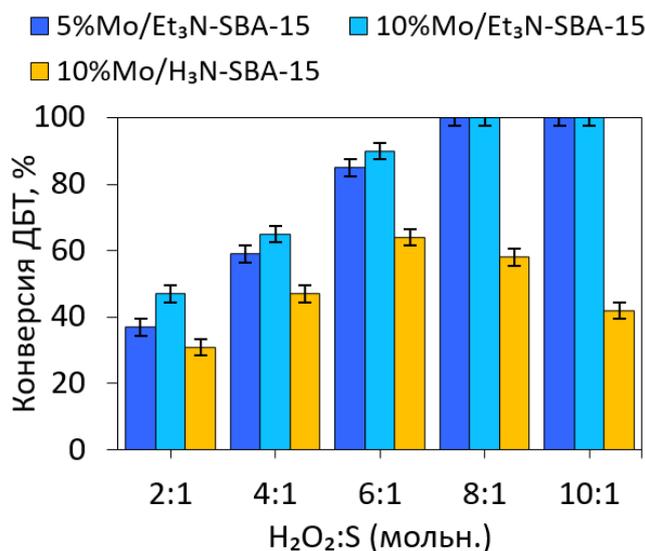


Рисунок 3.27. Влияние количества пероксида водорода на конверсию ДБТ. Условия окисления: ω (кат.) = 0,25% масс., 60 мин, 60°C

Увеличение мольного отношения количества пероксида водорода к сере с 2:1 до 10:1 приводит к увеличению конверсии ДБТ для катализаторов на

основе $\text{Et}_3\text{N-SBA-15}$ (рис. 3.27). Для катализатора $\text{H}_3\text{N-SBA-15}$ наблюдается экстремум в зависимости конверсии ДБТ от количества пероксида водорода. Когда мольное соотношение увеличивается с 2:1 до 6:1, скорость превращения увеличивается, дальнейшее увеличение количества пероксида водорода приводит к снижению степени превращения, что может быть связано с наблюдаемой агрегацией частиц катализатора при избытке водной фазы. (рис. 3.28). Для катализаторов на основе $\text{Et}_3\text{N-SBA-15}$ не наблюдается снижения степени превращения при увеличении количества пероксида водорода, что, вероятно, связано с их большей гидрофобностью, что, в свою очередь, способствует диффузии гидрофобного субстрата – дибензотиофена. Несмотря на малую дозировку катализатора (0,25 масс. %), для обоих триэтиламмонийсодержащих катализаторов удается достичь 100% конверсии ДБТ за 1 час при 60°C в присутствии восьмикратного избытка пероксида водорода.

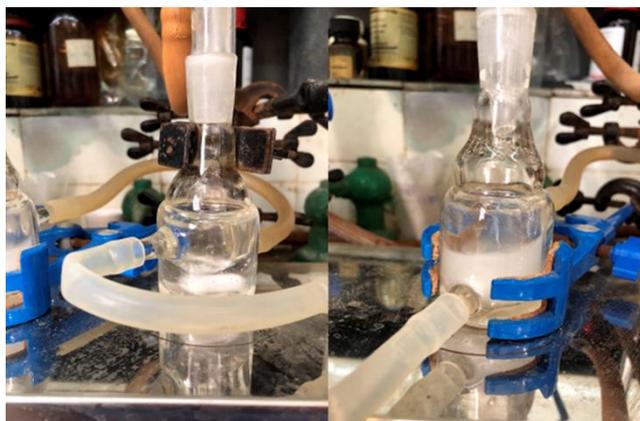


Рисунок 3.28. Фотографии реакторов в процессе окисления (слева – агрегация частиц катализатора 10% $\text{Mo/H}_3\text{N-SBA-15}$ с избытком водной фазы, справа – катализатор 10% $\text{Mo/Et}_3\text{N-SBA-15}$ диспергирован во всем реакционном объеме)

Для подтверждения различной гидрофобности синтезированных катализаторов был измерен краевой угол смачивания для 10% $\text{Mo/H}_3\text{N-SBA-15}$ и 10% $\text{Mo/Et}_3\text{N-SBA-15}$. Для этого были сделаны снимки капли воды, упавшей на предварительно спрессованные таблетки катализатора (рис. 3.29).

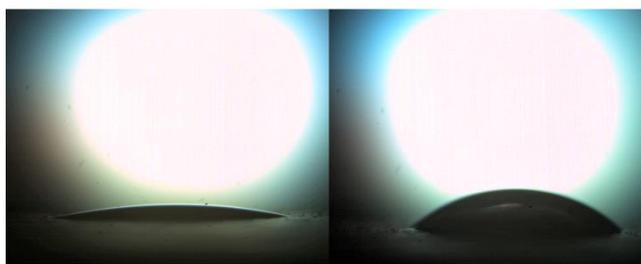
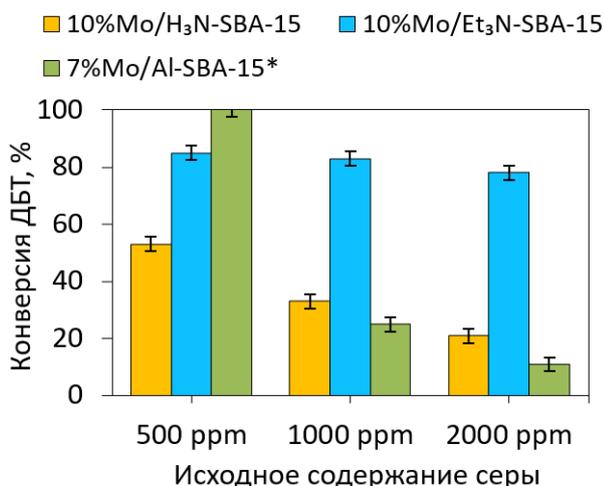


Рисунок 3.29. Краевой угол для капли воды на поверхности 10%Mo/H₃N-SBA-15 (слева) и 10%Mo/Et₃N-SBA-15 (справа)

Смачиваемость поверхности в случае катализатора, содержащего аммонийные фрагменты, выше, чем в случае катализатора, содержащего триэтиламинные фрагменты (рис. 3.29). Расчетный краевой угол смачивания составляет 10° и 38° для 10%Mo/H₃N-SBA-15 и 10%Mo/Et₃N-SBA-15 соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что катализатор 10%Mo/Et₃N-SBA-15 является более гидрофобным, что делает его более перспективным для окисления ДБТ пероксидом водорода по сравнению с катализатором 10%Mo/H₃N-SBA-15.



*Катализатор, описанный ранее в работе в разделе 1.1.2.1

Рисунок 3.30. Влияние исходного содержания серы на конверсию ДБТ. Условия окисления: H₂O₂ : S = 4:1, ω (кат.) = 0,5% масс., 60 мин, 60°C

Наличие алкильных заместителей в катализаторах на основе Et₃N-SBA-15 влияет на адсорбцию пероксида водорода и воды и сводит к минимуму нежелательную адсорбцию продукта окисления – дибензотиофенсульфона, что, в свою очередь, увеличивает срок службы катализатора до регенерации. Выше (раздел 1.1.2.1) было показано, что увеличение содержания серы в исходном топливе приводит к резкому снижению конверсии ДБТ, что связано с сорбцией продуктов окисления в порах катализатора. Аналогичное

исследование зависимости конверсии ДБТ от исходного содержания серы было проведено для катализаторов 10%Mo/Et₃N-SBA-15 и 10%Mo/H₃N-SBA-15. (рис. 3.30). Так, при увеличении исходного содержания серы с 500 ppm до 2000 ppm, конверсия ДБТ для катализатора 10%Mo/H₃N-SBA-15 снижается с 53% до 21%, что связано с адсорбцией дибензотиофенсульфона в порах катализатора и затруднении диффузии гидрофобного ДБТ. В то же время для катализатора 10%Mo/Et₃N-SBA-15 увеличение исходного содержания серы приводит лишь к незначительному снижению конверсии ДБТ. Это можно объяснить меньшей степенью адсорбции сульфона ДБТ в порах данного катализатора.

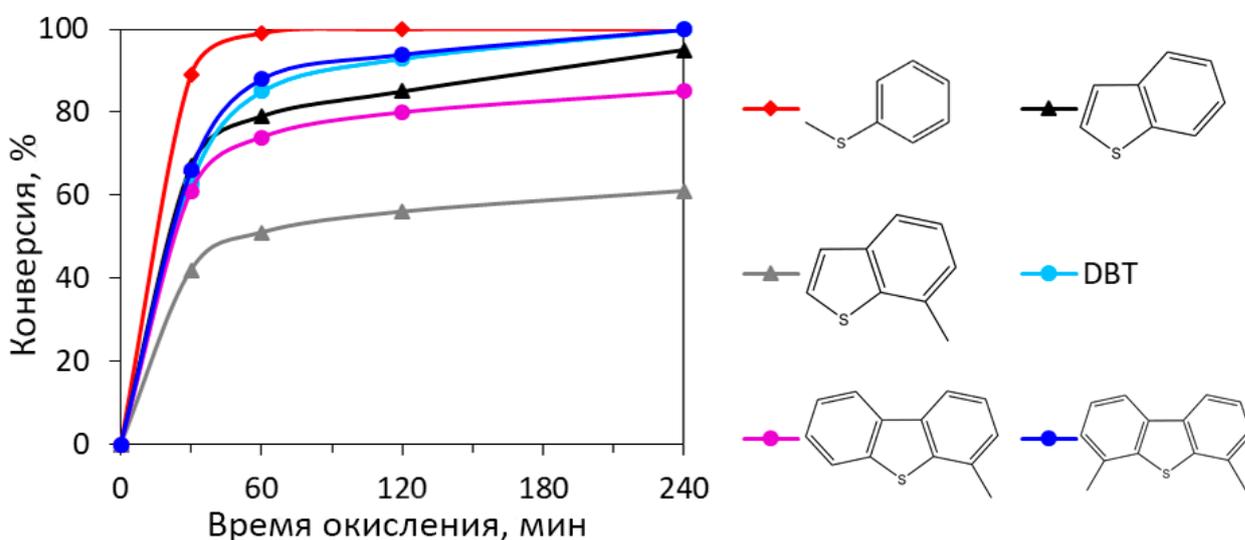


Рисунок 3.31. Окисление различных классов серосодержащих соединений. Условия окисления: H₂O₂ : S = 4:1, ω (10%Mo/Et₃N-SBA-15) = 0,5% масс., 60°C

Поскольку природные топлива представляют собой сложную смесь углеводородов, в состав которой входят серосодержащие соединения различного строения, необходимо было оценить возможность окисления различных классов серосодержащих соединений. Для этого были приготовлены модельные смеси следующих серосодержащих соединений: тиоанизола, бензотиофена, метилбензотиофена, дибензотиофена, метилбензотиофена и диметилдибензотиофена. Окисление проводили в присутствии катализатора 10%Mo/Et₃N-SBA-15, который ранее оказался наиболее активным.

Согласно полученным данным (рис. 3.31), активность катализатора в отношении соединений серы приходится на ряд сульфиды > дибензотиофены > бензотиофены. В то же время наличие метильного заместителя у бензо- и дибензотиофена резко снижает степень конверсии, что можно объяснить уменьшением электронной плотности на атоме серы, а также возможными стерическими трудностями.

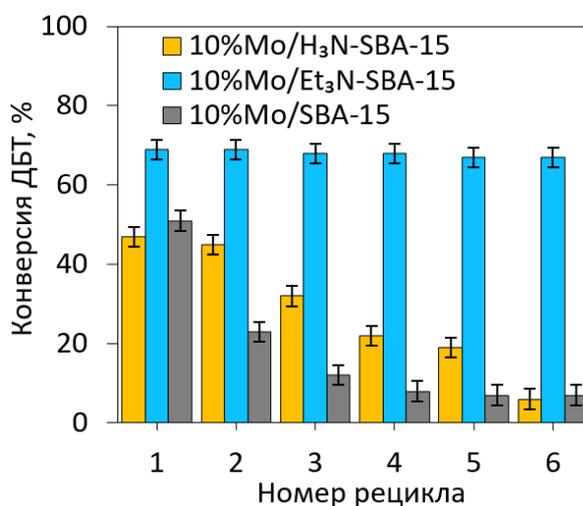


Рисунок 3.32. Повторное использование катализатора. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, ω (кат.) = 0,25% масс, 120 мин, 60°C

Возможность повторного использования является важной характеристикой гетерогенных катализаторов. Катализаторы использовали несколько циклов без регенерации, для чего после окончания реакции катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием, сушили на роторном испарителе до постоянной массы и добавляли в новую порцию модельной смеси с окислителем. Эксперименты проводились для двух катализаторов: 10%Mo/Et₃N-SBA-15 и 10%Mo/H₃N-SBA-15.

Катализатор 10%Mo/Et₃N-SBA-15 сохраняет свою активность в течение шести циклов, тогда как катализатор 10%Mo/H₃N-SBA-15 теряет активность уже на третьем цикле (рис. 3.32). Эту тенденцию можно объяснить тем, что образующиеся в процессе окисления сульфоны адсорбируются в порах катализатора 10%Mo/H₃N-SBA-15 и затрудняют диффузию субстрата к активным центрам катализатора. Поэтому для поддержания активности катализатора необходимо его постоянно регенерировать промывкой ацетоном от продуктов окисления.

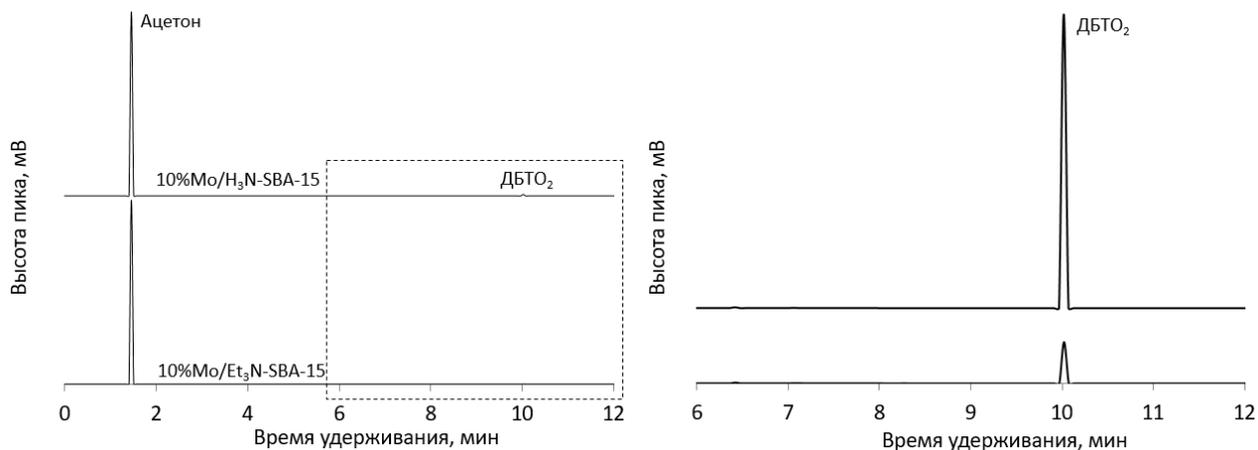


Рисунок 3.33. Хроматограмма ацетона после промывки катализатора (слева); увеличенная область хроматограммы (справа). Катализаторы промывали ацетоном после шести рециклов

Также был проведен эксперимент по анализу количества адсорбированного в порах сульфона для катализаторов, содержащих 10% молибдена. Наличие сульфона определяли с помощью газовой хроматографии (рис. 3.33). Для этого катализатор после шестого реакционного цикла отделяли от реакционной смеси центрифугированием и промывали 1 мл ацетона. Далее ацетон анализировали газовой хроматографией.

По данным ГЖХ количество адсорбированного сульфона в порах катализатора, содержащего аммонийные фрагменты, значительно больше, чем для катализатора, содержащего триэтиламин. Это позволяет сделать вывод, что содержащие триэтиламин катализаторы более гидрофобны и более перспективны для окисления серосодержащих соединений нефтяного происхождения благодаря их стабильности и длительному сроку службы.

Таблица 3.6. Текстуальные характеристики и содержание молибдена в катализаторах до и после окисления

Образец	Текстуальные характеристики			Фактическое содержание молибдена, масс. %
	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, Å	
10%Mo/Et ₃ N-SBA-15 до окисления	307	0,37	49	9,5
10%Mo/Et ₃ N-SBA-15 после окисления	301	0,36	48	9,5
10%Mo/H ₃ N-SBA-15 до окисления	319	0,38	52	9,7
10%Mo/H ₃ N-SBA-15 после окисления	310	0,36	51	9,6

Еще одним преимуществом синтезированных катализаторов является отсутствие выщелачивания металлов с поверхности катализаторов. Для подтверждения этого катализаторы после шести циклов предварительно промывали ацетоном от продуктов окисления и сушили на воздухе. Сравнение содержания молибдена в свежеприготовленных и отработанных катализаторах по данным элементного анализа свидетельствует о том, что предлагаемый способ иммобилизации минимизирует вымывание активной фазы с поверхности (табл. 3.6). Данные элементного анализа также подтверждают предположение, что снижение активности 10%Mo/H₃N-SBA-15 после шести циклов связано с адсорбцией сульфонов, а не с выщелачиванием активной фазы катализатора.

Катализаторы после окисления также исследовали с помощью низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, чтобы подтвердить сохранение структуры катализаторов после шести циклов окисления. Согласно данным, представленным в табл. 3.6, процесс окисления практически не влияет на текстурные характеристики синтезированных катализаторов, что позволяет использовать их многократно без потери активности.

Таким образом, показано, что разная природа катионов в составе SBA-15 влияет на гидрофобность поверхности и, в дальнейшем, значительно влияет на возможность использования катализатора при окислении ДБТ пероксидом

водорода. Так, краевой угол смачивания для 10%Mo/H₃N-SBA-15 и 10%Mo/Et₃N-SBA-15 составляет 10° и 38° соответственно. Сильная гидрофильность поверхности катализатора 10%Mo/H₃N-SBA-15 приводит к агрегации частиц катализатора в водной фазе, а также к блокировке его пор продуктами окисления – сульфонами, что резко сокращает срок службы катализатора. В отличие от 10%Mo/H₃N-SBA-15 катализатор 10%Mo/Et₃N-SBA-15 практически не адсорбирует сульфоны, что позволяет использовать его в течение шести циклов без дополнительной стадии регенерации (очистка от продуктов окисления). За 1 час реакции при 60°C и малой дозировке катализатора (0,25 масс. %) ДБТ полностью окисляется восьмикратным мольным избытком пероксида водорода. Таким образом, при проведении реакции в трехфазной системе гидрофобность катализатора играет важную роль и оказывает влияние не только на его активность, но и на длительность работы до регенерации.

3.1.1.3 Катализаторы на основе галлуазита

Мезопористые алюмосиликаты являются хорошими и удобными носителями для катализаторов процесса окислительного обессеривания. Вместе с тем такие носители предполагают длительную процедуру синтеза и не производятся в больших промышленных, что затрудняет масштабирование их использования. Поэтому большой интерес представляет применение природных упорядоченных алюмосиликатов, доступных для широкого промышленного применения. Одним из наиболее распространенных природных глинистых алюмосиликатов с мезопористой структурой являются галлуазитовые нанотрубки (ГНТ). Благодаря уникальной структуре (внешняя поверхность образована кремнеземом, а внутренняя поверхность состоит из глинозема), мезоразмерной внутренней полости, биоразлагаемости, высокой термической и химической стабильности, ГНТ активно изучаются во всем мире в качестве компонентов катализаторов различных процессов нефтепереработки и нефтехимии [234]. Важно отметить, что нанесение металлов на поверхность галлуазита обеспечивает образование

высокодисперсных наночастиц и, следовательно, высокую активность полученных катализаторов.

В данном разделе приведены результаты окисления серосодержащих соединений в присутствии катализаторов, нанесенных на нанотрубки галлуазита [175].

Модификацию носителя оксидами молибдена или вольфрама проводили с использованием стандартной методики пропитки из водных растворов гептамолибдата или вольфрамата аммония с последующим высушиванием и отжигом образца. Был получен ряд катализаторов с различным содержанием соответствующего металла в виде оксида (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Химический состав катализаторов Me/галлуазит по данным элементного анализа (где Me – Mo или W)

Расчетные значения	Содержание металла, масс.% (фактическое)	
	Молибден	Вольфрам
8,0% Me/галлуазит	7,4	7,5
3,5% Me/галлуазит	3,3	3,4
2,0%Me/галлуазит	1,7	1,8
1,0% Me/галлуазит	0,9	0,9
0,5%Me/галлуазит	0,5	0,4

Согласно результатам элементного анализа, фактическое содержание металла близко к расчетным, что свидетельствует об успешной модификации поверхности галлуазита оксидом молибдена или вольфрама. Площадь поверхности по БЭТ и диаметр пор катализаторов немного уменьшаются при загрузке металлов вследствие заполнения пор, но структура носителя не разрушается (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Текстульные свойства исходного галлуазита и катализаторов на его основе

Образец	Площадь поверхности по БЭТ (м ² /г)	Средний объем пор (см ³ /г)	Средний размер пор (Å)
Галлуазит	66	0,16	87
2,0% Mo /галлуазит	54	0,11	78
2,0% W/галлуазит	49	0,10	66

Активность синтезированных катализаторов, как и выше, исследовали на примере окисления модельной смеси дибензотиофена в додекане, содержащей 500 ppm общей серы.

На рис. 3.34 приведены данные по сравнению активности катализаторов с различной загрузкой активной фазы. Катализаторы 3,5%Me/галлуазит являются наиболее активными, обеспечивая почти 100% конверсию ДБТ в соответствующий сульфон, чем ниже содержание металла, тем меньше наблюдаемая конверсия ДБТ, что обусловлено пониженной плотностью активных центров на поверхности носителя, а катализаторы, содержащие 3,5 и 8,0 масс. % вольфрама, более активны по сравнению с молибденсодержащими аналогами с тем же содержанием металла. Таким образом, более высокая концентрация пероксокомплексов Mo в реакционной смеси может привести к разложению пероксида водорода и снижению конверсии ДБТ. Возможное разложение окислителя также может объяснить снижение конверсии ДБТ при использовании катализаторов с более высоким содержанием металла 8,0 масс. %. В случае с чистым галлуазитом снижение содержания ДБТ в модельной смеси составило около 10%, что является следствием адсорбции серосодержащего субстрата на кислотных центрах носителя, при этом продукты окисления в реакционной смеси не были найдены, что говорит об отсутствии каталитической активности у исходного носителя. Это объяснение также подтверждается экспериментом без пероксида водорода, где снижение содержания ДБТ также составило 10%.

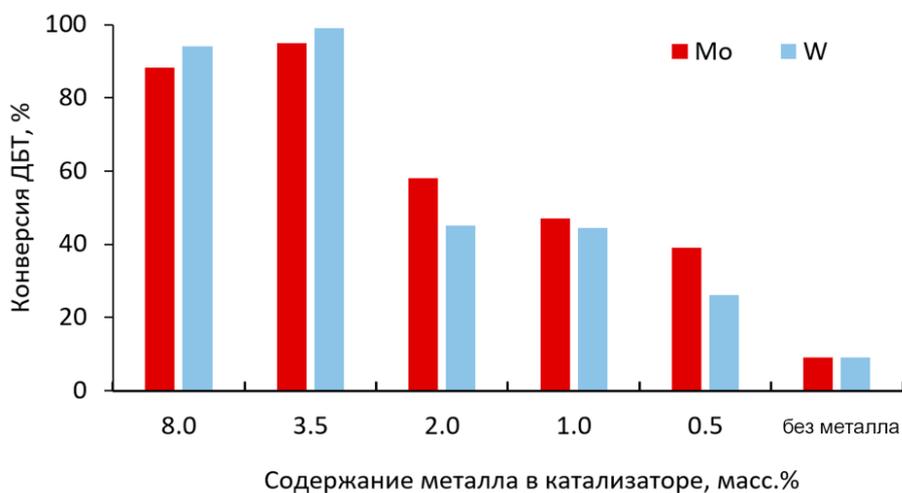


Рисунок 3.34. Влияние содержания металла на конверсию ДБТ в присутствии катализаторов, нанесенных на галлуазит (условия окисления: 60°C, 2ч, 1 масс. % дозировка катализатора, мольное соотношение $H_2O_2 : S$ 4:1)

Для оценки зависимости каталитической активности от времени и температуры были выбраны катализаторы с массовым содержанием металла 2,0 и 1,0 %, обеспечивающие примерно половину конверсии ДБТ. Каталитические испытания проводились при температурах 60 и 80°C. Реакционная способность ДБТ увеличивается при повышении температуры, что приводит к более быстрому и полному окислению субстрата. 2,0%Mo/галлуазит является более эффективным катализатором при 60 и 80°C по сравнению с вольфрамсодержащим аналогом (рис. 3.35А), а при 60°C активность катализаторов 1,0 %Mo/галлуазит и 1,0 %W/галлуазит сопоставима (рис. 3.35Б). Это может быть вызвано низким содержанием металла, что приводит к зависимости скорости реакции окисления от адсорбции серы на активном металле или кислотных центрах носителя. Поэтому при увеличении содержания металла до 2,0 масс. % способность Mo и W образовывать пероксокомплексы различной реакционной способности вносит свой вклад в скорость реакции окисления, и разница в конверсии ДБТ становится более существенной. ДБТ полностью окисляется в присутствии 2,0% масс. молибденсодержащего катализатора при 60°C в течение шести часов и через два часа при 80°C. Поскольку при 80°C природа металла не влияет на конверсию ДБТ, предполагается, что скорость реакции зависит от

сорбции серы на активных центрах катализатора и реакционной способности пероксокомплексов.

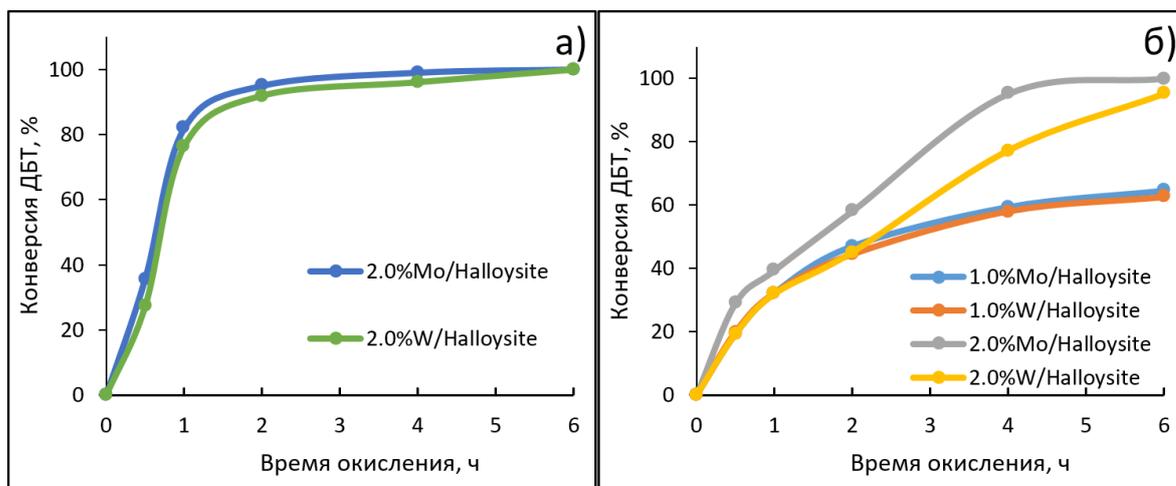


Рисунок 3.35. Влияние времени окисления на конверсию ДБТ; условия окисления: 1 масс. % дозировка катализатора, мольное соотношение $H_2O_2 : S$ 4:1 а) $T=80$ °C , б) $T=60$ °C

Окисление ДБТ проводили в присутствии различных окислителей при $60^\circ C$ в течение 2 часов (рис. 3.36). Поскольку 2,0%Me/галлуазит проявлял более высокую активность по сравнению с аналогом, содержащим 1% металла, окисление пероксидом водорода проводили в присутствии катализатора 2,0%Mo/галлуазит, а окисление *трет*-бутилгидропероксидаом проводили с использованием обоих каталитических систем 2,0%Mo/галлуазит и 2,0%W/галлуазит.

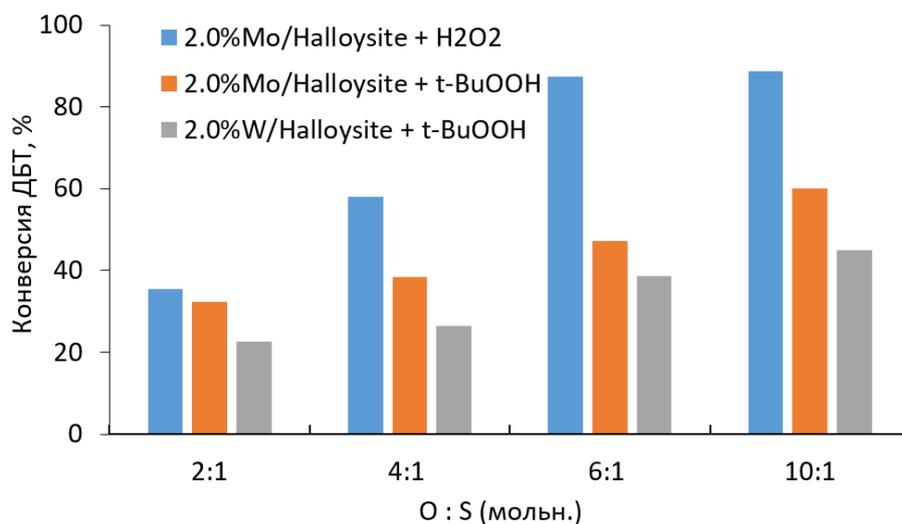


Рисунок 3.36. Влияние мольного соотношения окислитель/сера на конверсию ДБТ (условия окисления: 1 масс. % дозировка катализатора, 60°C, 2ч)

При сравнении активности 2,0%Mo/галлуазита установлено, что *трет*-бутилгидропероксид проявляет меньшую окислительную способность, чем пероксид водорода [235]. Следует отметить, что, как и при окислении пероксидом водорода, молибденсодержащий катализатор показывает несколько лучшие результаты. Более высокое отношение O к S приводит к более высокой конверсии ДБТ. Между тем, из-за более низкой окислительной способности *трет*-бутилгидропероксида, увеличение мольного отношения O:S приводит к увеличению конверсии ДБТ не столь значительному, как при окислении с участием пероксида водорода на катализаторе 2,0%Mo/галлуазит. Наибольшая конверсия достигается при мольном соотношении H₂O₂ : S 6:1, дальнейшее увеличение количества окислителя не приводит к увеличению конверсии ДБТ. В отличие от окисления пероксидом водорода, при окислении с участием *трет*-бутилгидропероксида конверсия ДБТ постепенно увеличивается с увеличением количества окислителя.

Изучение влияния дозировки катализатора на конверсию ДБТ показало, что оптимальное количество составляет 2,0 масс. % (рис. 3.37). Как и ожидалось, конверсия ДБТ увеличивается с ростом количества катализатора. При дозировке катализатора 0,5-1,0 масс. % концентрация образующихся пероксокомплексов слишком мала для обеспечения исчерпывающего окисления ДБТ. Таким образом, конверсия ДБТ составляет не более 40%.

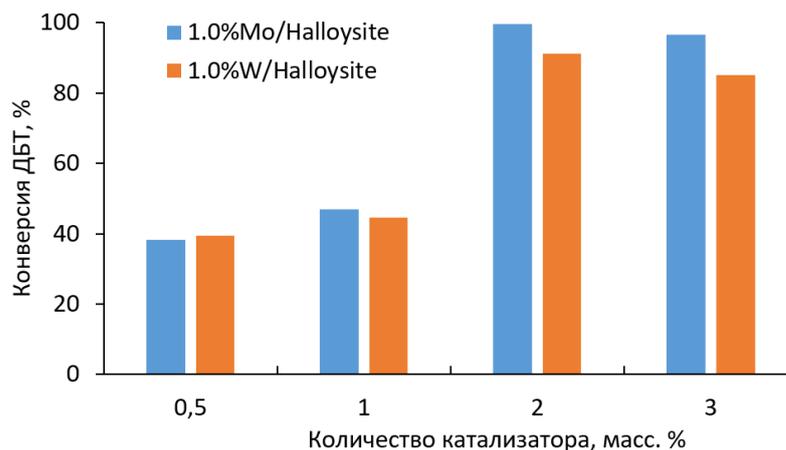


Рисунок 3.37. Влияние дозировки катализатора на конверсию ДБТ (условия окисления: 60°C, 2ч, мольное соотношение $H_2O_2 : S$ 4:1)

Увеличение количества катализатора с 1,0 до 2,0 масс. % приводит к значительному увеличению конверсии ДБТ за счет увеличения количества образующихся пероксокомплексов. Дальнейшее увеличение количества катализатора не приводит к увеличению конверсии в этих условиях, что, вероятно, связано с равными скоростями диффузии субстрата к активным центрам и десорбции продукта.

Согласно результатам окисления различных классов серосодержащих субстратов, уменьшение конверсии происходит по следующему тренду: $MeSPh > Vn_2S > ДБТ > 4-MeДБТ > БТ$, что связано с электронной плотностью на атоме серы и коррелирует с результатами, полученными при использовании мезопористых силикатов (табл. 3.9). Таким образом, изменение типа катализатора и носителя практически не влияет на ряд активности серосодержащих соединений в реакциях окисления.

Таблица 3.9. Окисление различных сульфидов на катализаторе, нанесенном на галлуазит-Мо (условия окисления: 1 масс. % 1,0%Мо/галлуазита, мольное соотношение $H_2O_2 : S$ 4:1, 1ч)

Субстрат	Конверсия субстрата, %	
	60°C	80°C
MeSPh	100	100
Vn_2S	49	97
ДБТ	32	84
4-МеДБТ	16	69
БТ	12	47

Поскольку сырье обычно содержит смесь различных классов серосодержащих соединений, полученные данные свидетельствуют о применимости катализаторов на основе галлуазита для окисления реального сырья.

Исследования возможности повторного использования катализаторов на основе галлуазитных нанотрубок были выполнены для двух образцов: 2,0% Мо/галлуазит и 2,0%W/галлуазит. Регенерацию катализаторов проводили по следующей методике: после окисления катализатор отделяли от реакционной смеси, промывали ацетоном от продуктов окисления (1 мл ацетона/100 мг катализатора) и повторно использовали для окисления следующей порции модельной смеси ДБТ. Как видно из рис. 3.38, оба катализатора остаются активными в течение 10 циклов. По данным элементного анализа содержание металлов в катализаторах до реакции окисления (исходное содержание) и после 10 циклов (с предварительной регенерацией перед каждой реакцией) практически не меняется, выщелачивания металлов при окислении и промывке ацетоном не наблюдается, что доказывает сильное взаимодействие между поверхностью ГНТ и оксидом металла. Это обеспечивает возможность повторного использования этих катализаторов.

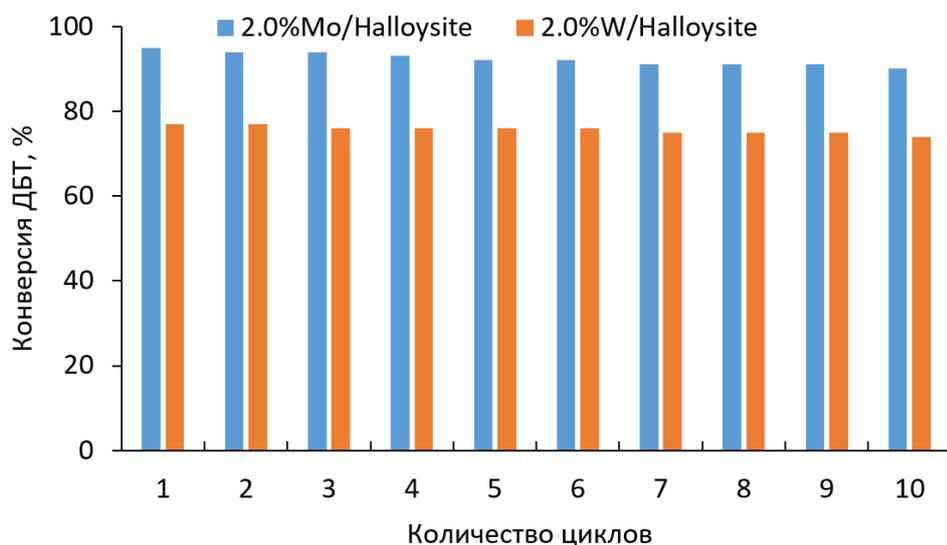


Рисунок 3.38. Повторное использование катализаторов на основе галлуазита. Условия окисления: 60°C, 4 ч, 1 масс. % катализатора, молярное соотношение $H_2O_2 : S$ 4:1.

Таким образом, в работе впервые синтезированы катализаторы пероксидного окисления серосодержащих субстратов на основе нанотрубок галлуазита. Показано влияние состава катализатора (природа активной фазы, загрузка оксида металла), а также условий проведения процесса на конверсию серосодержащего субстрата. Влияние температуры, мольного отношения окислителя к сере и времени реакции на каталитическую активность оценивали как для Mo-, так и для W-содержащих систем с различным содержанием металла. Установлено, что молибденсодержащий катализатор более активен, обеспечивая полное окисление дибензотиофена до соответствующего сульфона при 80°C и $H_2O_2 : S = 6:1$ (мольн.) в течение 2 ч. Эти катализаторы на основе глины показали высокую активность в окислении различных серосодержащих соединений в мягких условиях реакции. Конверсия сульфидов снижается в следующем ряду: MeSPh > Bn_2S > ДБТ > 4-МеДБТ > БТ. Предполагается, что объем пор галлуазита исключает стерические затруднения, приводящие к тому, что конверсия субстрата зависит только от электронной плотности. Показана возможность повторного использования нанесенных на галлуазит оксидов переходных металлов, сохраняющих свою активность не менее 10 циклов с предварительной регенерацией.

3.1.1.4 Катализаторы на основе гидроксиапатитов

Помимо алюмосиликатов для процесса окислительного обессеривания могут использоваться различные классы носителей, хорошо зарекомендовавших себя в различных каталитических процессах. К одним из таких доступных и широко применяемых носителей относятся наночастицы гидроксиапатита.

Гидроксиапатит (ГА) представляет собой фосфат кальция с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. ГА имеет большое значение в качестве адсорбента, в том числе для очистки воды, а также в качестве катализатора или носителя для катализаторов. Так, ГА и его замещенные формы проявили активность в качестве катализатора в реакциях конденсации, в том числе по Кнёвенагелю [236], Клейзену-Шмидту [237], присоединения по Михаэлю [238]. Показана активность, селективность и стабильность катионзамещенных ГА в многокомпонентных реакциях, в том числе в реакциях алкилирования, переэтерификации, гидроформилирования, гидрогенолиза, гидрирования и гидратации нитрилов, а также достигнуты значительные успехи в реакциях окисления спиртов, эпоксицирования и окислительного дегидрирования этана и пропана [239].

В настоящей работе впервые исследованы порошки ГА, допированные железом, и порошки ГА, допированные железом и пропитанные Мо, в качестве катализаторов окисления серосодержащих субстратов [176]. Для модификации молибденом гидроксиапатит пропитывали из водного раствора гептамолибдата аммония с последующим высушиванием и прокаливанием образца. Была получена серия катализаторов с различным содержанием железа и молибдена. результаты элементного анализа подтверждают успешное модифицирование носителей молибденом (табл. 3.10).

Таблица 3.10. Элементный анализ полученных катализаторов на основе гидроксиапатита

Образец Элемент	10% Мо/НА (5%Fe)		10% Мо/НА (10%Fe)	
	Мольн. %			
	Исходный	Регенерированный	Исходный	Регенерированный
Ca	61,86	61,24	57,94	55,43
P	27,45	27,08	26,98	26,24
Mo	7,19	6,96	8,32	8,18
Fe	2,27	2,24	4,89	4,77
Cl	0,78	0,71	1,63	1,57
Ba	0,13	0	0,13	0,11
W	0,04	0	0,04	0,03
S	0,13	1,52	0	2,44
Si	0,15	0,15	0,05	1,22
Mn	0	0	0,01	0
Al	0	0,1	0	0

Исследование активности синтезированных катализаторов начинали с окисления модельной смеси дибензотиофена в присутствии катализаторов, содержащих различное количество железа при фиксированном содержании молибдена 10% масс. (рис. 3.39). Согласно полученным результатам, увеличение количества железа в катализаторе способствует сначала увеличению конверсии ДБТ, а затем ее снижению. Эту тенденцию можно объяснить тем, что в присутствии соединений железа пероксид водорода разлагается с образованием активных кислородсодержащих частиц [240], которые могут как окислять серосодержащие соединения, так и способствовать образованию пероксокомплексов молибдена. Одновременно, увеличение количества железа ускоряет разложение пероксида водорода, что отрицательно влияет на конверсию ДБТ вследствие нецелевого расхода окислителя [241]. Таким образом, сочетание двух типов активных центров: молибдат-анионов и катионов железа в определенном соотношении позволяет увеличить активность катализатора по сравнению с исходным молибденсодержащим аналогом.

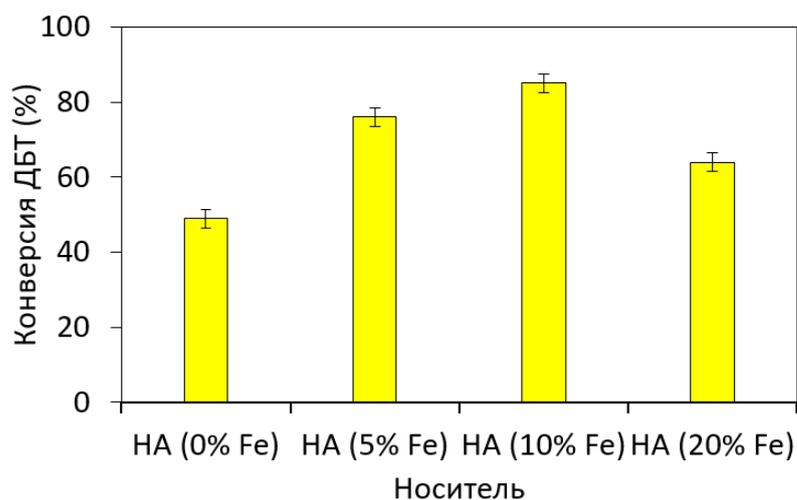


Рисунок 3.39. Влияние количества железа на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 10:1$ (мольн.), 0,5% масс. дозировка катализатора, содержание молибдена – 10% масс., 70 °С, 30 мин, 850 об/мин.

Влияние количества молибдена на конверсию ДБТ исследовали для различных носителей: ГА (5% Fe) и ГА (10% Fe). Из рис. 3.40 видно, что наибольшую активность в реакции окисления ДБТ проявляют катализаторы, содержащие 10 масс. % молибдена. Количество молибдена менее 10 % недостаточно для полного окисления субстрата в выбранных условиях, а количество молибдена более 10 % может приводить к увеличению скорости разложения пероксида водорода, снижая его концентрацию. Катализаторы без молибдена позволяют достичь конверсии ДБТ менее 10%, что свидетельствует о том, что только железосодержащие гидроксипатиты неэффективны, а сочетание катионов железа с оксидами молибдена приводит к высокой каталитической активности. Также следует отметить, что конверсия ДБТ в присутствии чистого ГА без железа и молибдена составляет менее 3%. Дальнейшие исследования проводились в присутствии двух наиболее активных катализаторов: 10% Мо/НА (5% Fe) и 10% Мо/НА (10% Fe).

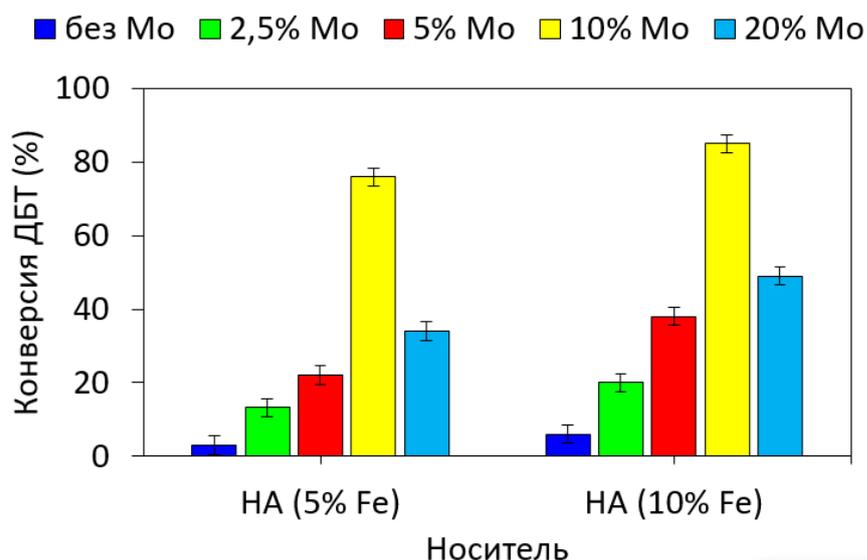


Рисунок 3.40. Влияние количества молибдена на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 10:1$ (мольн.), 0,5% масс. дозировка катализатора, 70 °С, 30 мин, 850 об/мин.

Поскольку гидроксипатиты являются гидрофильными и могут образовывать агломераты в воде и растворе пероксида водорода, необходимо проводить реакцию при высокой скорости перемешивания [242]. Скорость перемешивания варьировали от 550 до 850 об/мин, увеличение скорости перемешивания увеличивает конверсию ДБТ (рис. 3.41), что может быть связано с разрушением агломератов и одновременным увеличением площади контакта между катализатором и модельной смесью. Таким образом, для данного типа материалов скорость перемешивания и эффективное диспергирование катализатора играют важную роль в процессе окисления дибензотиофена. Последующие реакции проводили при скорости перемешивания 850 об/мин.

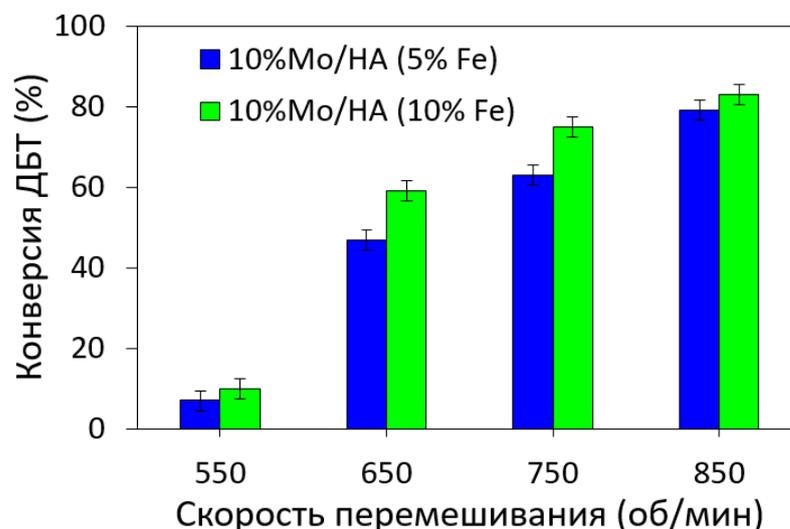


Рисунок 3.41. Влияние вращения на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 10:1$ (мольн.), 0,5% масс. дозировка катализатора, 70 °С, 30 мин.

При мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$ полная конверсия ДБТ достигается за 30 мин для обоих катализаторов (рис. 3.42), в то время как для мольного соотношения 2:1 максимальная конверсия составляет 80 и 83% для 10% Мо/ГА (5%Fe) и 10% Мо/ГА (10%Fe) соответственно. В то же время дальнейшее увеличение до шести и десятикратного избытка окислителя приводит к снижению конверсии. Как было отмечено выше, этот факт также может быть связан с агломерацией частиц катализатора в большом объеме водного раствора, что приводит к уменьшению площади контакта катализатора с модельной смесью.

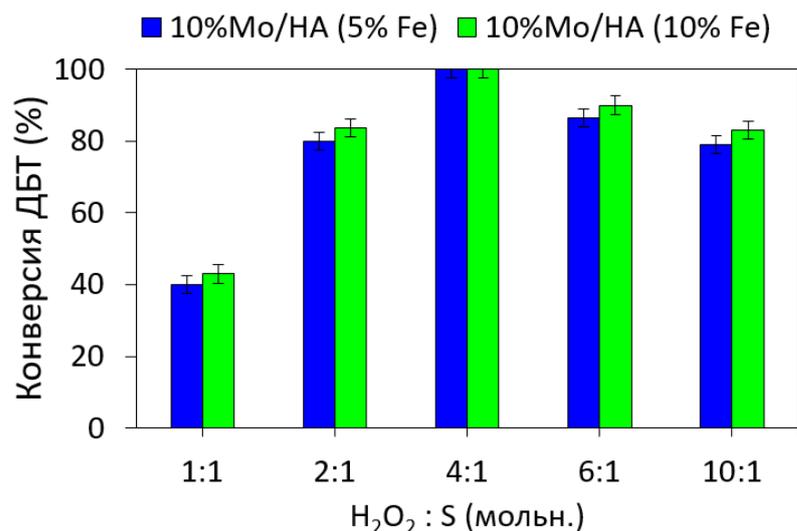


Рисунок 3.42. Влияние количества перекиси водорода на конверсию ДБТ. Условия окисления: 0,5% масс. дозировка катализатора, 70 °С, 30 мин, 850 об/мин.

Из полученной зависимости конверсии ДБТ от продолжительности окисления при различных температурах реакции (рис.3.43) следует, что активное окисление ДБТ происходит при температуре выше 70°С. Оба катализатора работают примерно одинаково и за 30 мин при 70°С удается достичь исчерпывающего окисления ДБТ.

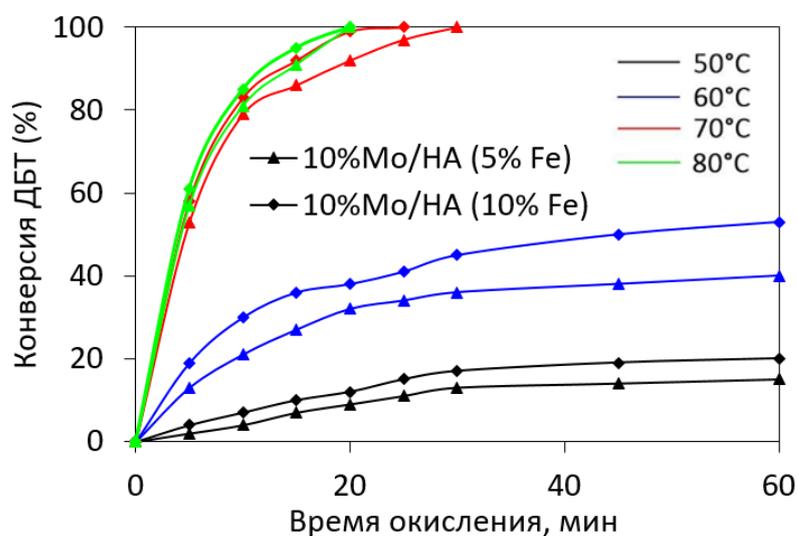


Рисунок 3.43. Влияние времени реакции на конверсию ДБТ. Условия окисления: 0,5% масс. дозировка катализатора, H₂O₂ : S = 4:1 (мольн.), 850 об/мин.

Для исследования влияния загрузки катализатора на конверсию ДБТ была проведена серия опытов с варьированием количества катализатора. Согласно полученным результатам, уменьшение количества катализатора приводит к резкому снижению конверсии с 79% и 83% до 18% и 34% при изменении количества катализатора от 0,50% до 0,25% в обоих случаях (рис.

3.44). Кроме того, повышение количества катализатора до 1% не приводит к значительному улучшению конверсии ДБТ.

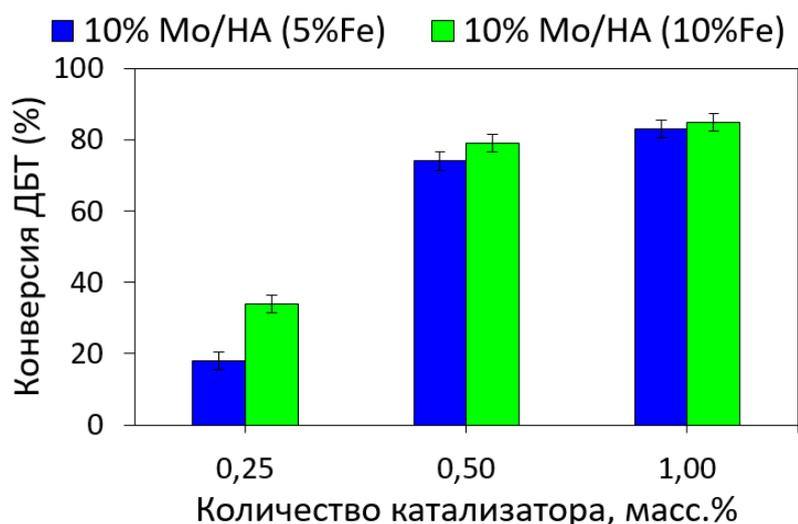


Рисунок 3.44. Влияние количества катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$ (моль), 70°C , 10 мин, 850 об/мин.

Регенерация позволяет сохранять его работоспособность в течение нескольких циклов (рис. 3.45).

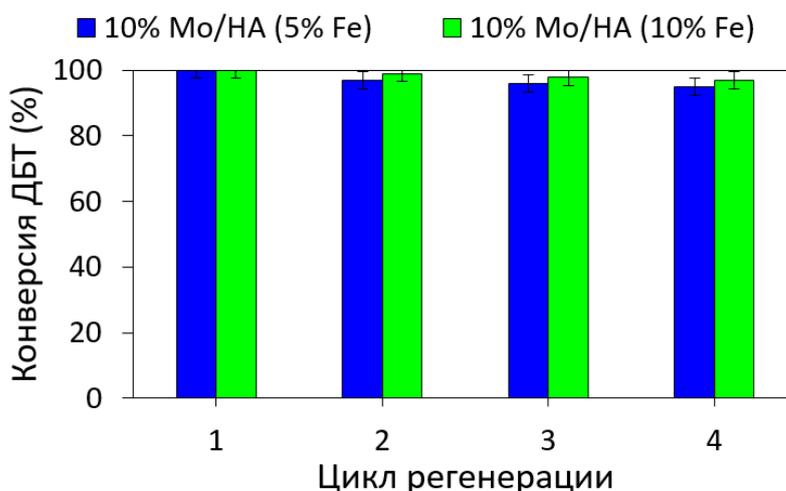


Рисунок 3.45. Повторное использование катализатора после регенерации. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$ (моль), 70°C , 30 мин.

Таким образом, показана возможность использования гидроксиапатита в качестве носителя для катализаторов окислительного обессеривания. Допирование носителя определенным количеством железа позволяет улучшить получаемые результаты по сравнению с исходным гидроксиапатитом, а сочетание молибдена и железа позволяет улучшить результаты окисления дибензотиофена, при этом большую роль играет правильный выбор количества металла для модификации. В оптимальных

условиях субстрат полностью окисляется в относительно мягких условиях: мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, дозировка катализатора 0,5% масс., 70°C, 30 мин, а регенерация катализатора позволяет сохранять его активность не менее 4 циклов.

3.1.1.5. Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов

За последние три десятилетия углеродные материалы интенсивно исследовались в области материаловедения, нанотехнологий и катализа, что связано с их уникальными характеристиками, связанными с текстурой, проводимостью, стабильностью и гидрофобностью [243]. Они нашли применение, например, в качестве носителей катализаторов, активной фазы в катализе, электродов в накопителях энергии, при очистке воды и т.д. Среди различных углеродсодержащих носителей интерес представляет применение пористых ароматических каркасов (ПАК), сочетающих в себе такие преимущества как развитая площадь поверхности и наличие мезопор.

Преимущество ПАК перед мезопористыми носителями (например, МСМ-41) заключается в большей гидрофобности, что способствует лучшей диффузии гидрофобных разветвленных соединений серы в поры катализатора. В данной работе показано, что использование гидрофобного носителя в виде пористых ароматических каркасов позволяет значительно улучшить результаты окисления сероорганических субстратов по сравнению с катализаторами на основе полярных мезопористых силиката, в том числе МСМ-41, катализатор на основе мезопористого кремнезема позволил достичь 100% конверсии ДБТ при дозировке катализатора 1% по массе и времени реакции 2 часа, а при использовании в качестве носителя ПАК аналогичные результаты достигаются при массовой дозировке катализатора 0,25 % и 0,5 часа времени реакции при прочих равных условиях. Эти результаты показывают перспективность использования ПАК в качестве носителей катализаторов окисления сероорганических соединений.

В настоящей работе мы исследовали свойства молибденовых и вольфрамовых катализаторов, нанесенных на ПАК, в процессе окисления модельных смесей серосодержащих соединений. Катализаторы были синтезированы методом пропитки ПАК карбонилами металлов из различных растворителей, что предполагает стабилизацию частиц и комплексов металлов с ароматическими кольцами носителя. Активность полученных катализаторов оценивали в реакции окисления модельной смеси дибензотиофена [235].

Синтез материала PAF-30 проводили с использованием стандартной методики, основанной на реакции кросс-сочетания Сузуки между арилбромидом и арилборной кислотой. Тетраэдрическая геометрия первого и линейная геометрия второго обеспечивают формирование 3D-пористой структуры (рис. 3.46).

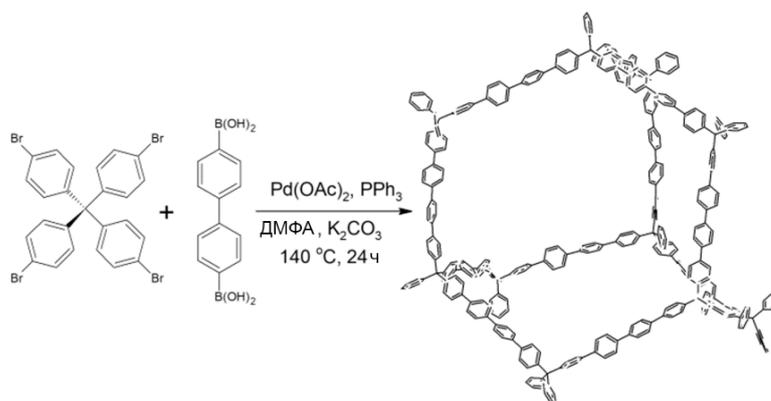


Рисунок 3.46. Синтез PAF-30 и структурная модель его элементарной ячейки

Следует отметить, что реакция кросс-сочетания Сузуки является необратимым процессом; поэтому полученный материал имел аморфную структуру с широким распределением пор по размерам [244]. Тем не менее, PAF-30 можно рассматривать как иерархический пористый материал [245], содержащий как микропоры, так и мезопоры, построенные из ароматических единиц, связанных друг с другом в жесткую трехмерную пористую структуру, содержащую ячейки с алмазоподобной геометрией.

Физико-химические свойства пористых ароматических каркасов широко изучались в большом количестве работ [179,246]. Таким образом, было показано, что данный тип материалов обладает высокой стойкостью к агрессивным средам и термической стабильностью до 400-450°C, хорошими

газопоглощающими свойствами, обладает способностью стабилизировать металлокомплексы и наночастицы. Важными характеристиками пористых ароматических каркасов, определяющими их уникальные свойства, являются их текстурные свойства.

Ранее в литературе была показана возможность взаимодействия PAF с карбонилами металлов с образованием соединений сложной природы [247]. В данной работе было синтезировано три новых катализатора: PAF-30-W(a), PAF-30-W(б) и PAF-30-Mo, используя в качестве растворителей мезитилен и ацетонитрил. Мы полагаем, что использование этих растворителей способствует реакции между карбонилами металлов и материалом PAF с образованием промежуточных комплексов с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$. Также мы предположили механизм прямого взаимодействия карбониллов металлов с материалом носителя.

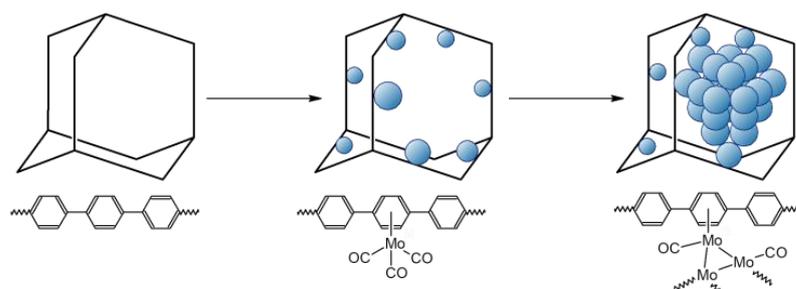


Рисунок 3.47. Возможный механизм взаимодействия $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и PAF-30 с образованием комплексов молибдена и наночастиц

Таблица 3.11. Свойства катализаторов.

Материал	Площадь поверхности $[\text{м}^2\text{г}^{-1}]$ [a]	Общий объем пор $[\text{см}^3\text{г}^{-1}]$	Средний размер пор [нм] [c]	Размер частиц металла [нм]	Содержание металла [% вес.] [г]
PAF-30	383	0,21	4,2	—	—
PAF-30-W(a)	210	0,12	4,0	4,5	2,78
PAF-30-W(б)	124	0,08	5,4	6,7 / 5,6 [e]	6,28
PAF-30-Mo	79	0,05	5,2	5,7	9,44

[a] метод Брунауэра -Эммета-Теллера (БЭТ); [b] уравнение Дубинина – Радускевича (Д–Р); [c] по модели ВЈН; [d] с помощью ИСП-АЭС; [e] 6,7 нм – включая крупные наночастицы размером более 10 нм; 5,6 нм - включая только металлические частицы в порах PAF-30

В ограниченном поровом пространстве предшественник металла (как карбонил металла, так и его комплекс с растворителем) может диспропорционировать и взаимодействовать с ароматическими кольцами PAF или с атомом другого металла. В первом случае наиболее вероятными продуктами реакции являются комплексы металлов, а во втором — кластеры металлов и наночастицы (рис. 3.47). Согласно результатам исследования текстурных свойств (табл. 3.11) при модификации носителя карбонилами металлов происходит снижение площади поверхности, что может быть следствием заполнения пор. При использовании карбонила молибдена площадь поверхности снижается значительно с 383 до 79 $\text{м}^2/\text{г}$ по сравнению с модификацией карбонилем вольфрама. Данный факт, по-видимому, связан с количеством наносимого металла, так как согласно результатам элементного анализа массовое содержание молибдена составляет 9,44%, тогда как вольфрама 2,78 и 6,28% в зависимости от используемого растворителя. В

целом, увеличение массовой доли металла приводит к более существенному снижению площади поверхности.

ИК-спектры катализаторов (рис. 3.48) содержат характерные для PAF полосы поглощения; здесь полосы адсорбции при 2071 и 1944 см^{-1} в спектре катализатора PAF-30-Mo и 1932 см^{-1} в спектрах катализаторов PAF-30-W(a) и PAF-30-W(б) соответствуют комплексным карбонила металла с ароматическими кольцами пористого ароматического каркаса. Наиболее интенсивная полоса адсорбции арилстабилизированного металлокарбонильного комплекса наблюдалась на катализаторе PAF-30-Mo, тогда как на вольфрамовых катализаторах она была заметно меньше. Полоса поглощения, соответствующая колебанию координированной к молибдену полосы $\text{C} \equiv \text{O}$, значительно ниже, чем у $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (2002 см^{-1}) [248]. Однако она ближе к инфракрасной частоте полосы $\text{C} \equiv \text{O}$ в комплексе (η^6 -мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (1948 см^{-1}) [249] и в комплексе $\text{CrMo}(\text{CO})_3(-\text{C}_6\text{H}_5)$ [250]. Это указывает на стабилизацию карбонильных комплексов молибдена ароматическими фрагментами носителя.

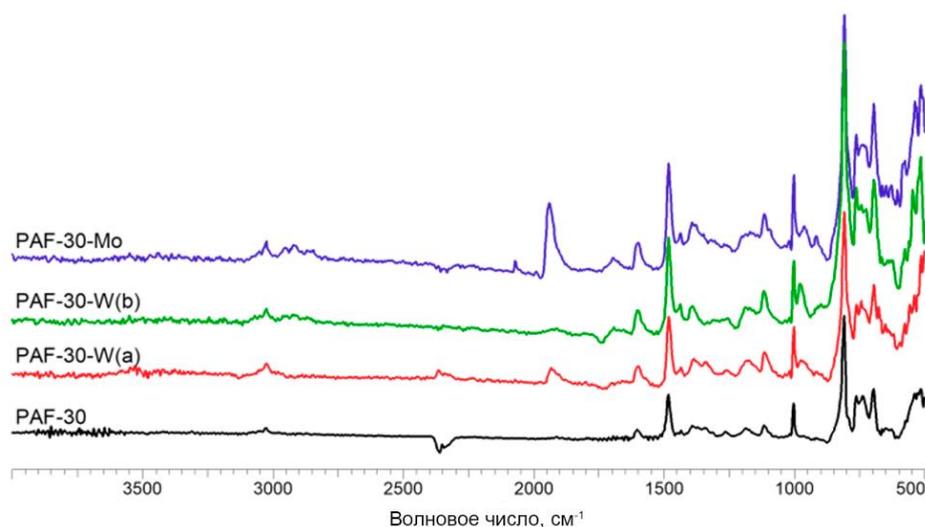


Рисунок 3.48. ИК-спектры синтезированных материалов

Менее интенсивные полосы адсорбции валентных колебаний CO для вольфрамовых катализаторов могут быть связаны с высокой стабильностью гексакарбонила вольфрама [251], что приводит к низкой скорости образования комплексов между вольфрамом и растворителем, и ароматическими кольцами

РАФ. Также полоса адсорбции валентных колебаний СО выше для катализатора РАФ-W(a), чем для катализатора РАФ-30-W(б).

Тем не менее количество видимых частиц металла на микрофотографиях ПЭМ и содержание металла (рис. 3.49) в первом катализаторе ниже, чем во втором. Таким образом, можно сделать вывод, что использование более высоких температур и мезитилена в качестве растворителя приводит к разложению $W(CO)_6$ и образованию преимущественно металлических частиц, тогда как использование ацетонитрила в качестве реакционной среды и более низких температур синтеза способствуют образованию вольфрамовых комплексов и кластеров.

Кроме того, материалы содержат многочисленные наночастицы металлов. Однако видно, что количество металлических частиц, приходящихся на одно зерно РАФ, и средние размеры этих наночастиц в катализаторах РАФ-30-W(б) и РАФ-30-Mo выше, чем в катализаторах РАФ-30-W(a). Это может быть связано с более высокой температурой синтеза первых катализаторов (160 °С для РАФ-30-W(б) и РАФ-30-Mo против 80 °С для РАФ-30-W(a)), что способствует разложению карбониллов металлов в порах полимера. Во всех случаях наночастицы металлов имеют гауссово распределение в диапазоне 2,5-9 нм с максимумом при 4-6 нм.

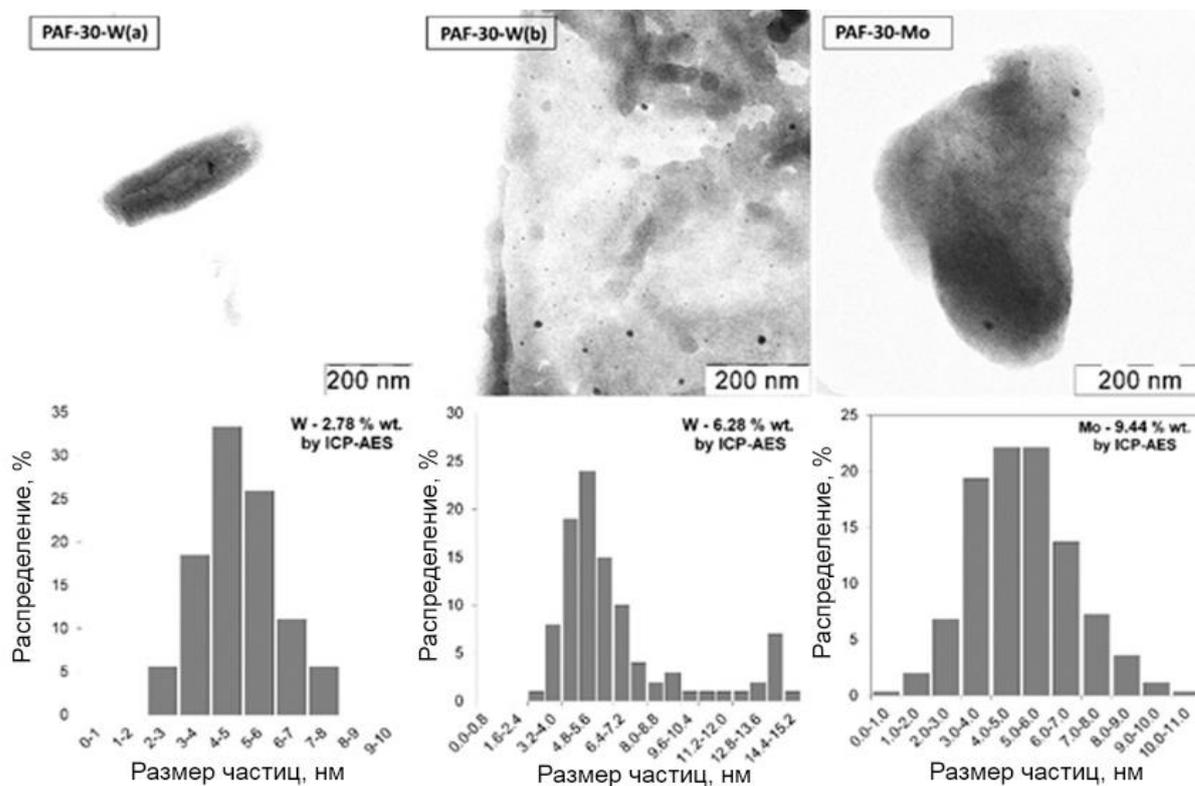


Рисунок 3.49. ПЭМ-изображения синтезированных катализаторов PAF-30-W(a), PAF-30-W(б) и PAF-30-Mo, содержание металлов и распределение частиц в них

Катализаторы также содержат некоторое количество крупных наночастиц размером более 10 нм, но их доля не превышает 10%. Наибольшее содержание наночастиц этого типа было для катализатора PAF-30-W(б). Мы предполагаем, что эти металлические частицы находятся на внешней поверхности зерна PAF и могут быть удалены в ходе реакции или дополнительной промывки катализатора растворителями. Следует отметить, что средние размеры наночастиц металлов сопоставимы с размерами пор материала PAF-30, что свидетельствует об эффективной иммобилизации молибдена и вольфрама в порах ароматических каркасов. Как показано ниже, наиболее активным в процессе окислительного обессеривания оказался молибденовый катализатор PAF-30-Mo, с этим катализатором и было проведено большинство реакций, а после реакций он был дополнительно охарактеризован.

Синтезированные молибден- и вольфрамсодержащие материалы использовали в качестве катализаторов окислительного обессеривания органических сульфидов. Хорошо известно, что ванадий, молибден, вольфрам

и другие металлы способны образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода [99], а частицы металла также способны катализировать реакции окисления в присутствии пероксида водорода. При этом поверхностные атомы молибдена окисляются до высшей валентности, создавая реакционные центры для гетеролитических процессов окисления (рис. 3.50) [252].

Мы ожидали наибольшей активности синтезированных катализаторов по нескольким причинам. Во-первых, из-за ароматической природы PAF-30 катализаторы будут располагаться в органической фазе, что повысит скорость протекания реакций окислительного обессеривания. Во-вторых, большая площадь поверхности PAF приведет к высокой адсорбции как пероксида водорода, так и субстратов, что приведет к быстрому образованию активной фазы катализаторов и быстрому превращению сульфидов в соответствующие сульфоны.

Обессеривающую способность катализаторов исследовали на примере окисления дибензотиофена в растворе додекана пероксидом водорода в течение двух часов при 60°C при постоянном перемешивании.

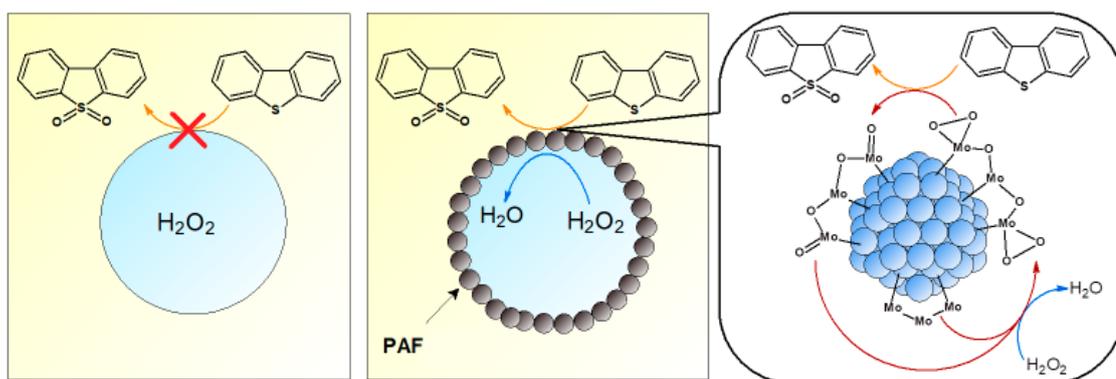


Рисунок 3.50. Конверсия ДБТ на гетерогенном молибденовом катализаторе в двухфазных условиях

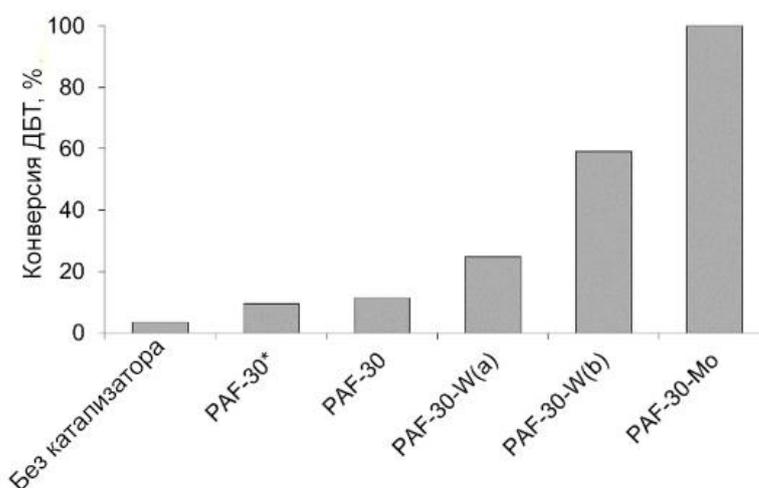


Рисунок 3.51. Влияние природы катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: 5 мл раствора ДБТ в додекане (500 ppm) 0,5% масс. дозировка катализатора, $H_2O_2 : S = 6:1$ (мольн.), 2 ч, 60°C.

Во всех случаях единственным продуктом был дибензотиофенсульфон, следов сульфоксида дибензотиофена обнаружено не было. Выявлено, что наиболее активным катализатором является PAF-30-Mo; второй по значимости результат был получен с катализатором PAF-30-W(б) (рис. 3.51). Активности катализаторов хорошо согласуются с содержанием в них металлов. Также следует отметить, что наши предыдущие результаты показали схожую каталитическую активность Mo- и W-содержащих катализаторов (см. раздел 1.1.1).

При использовании в реакции PAF-30 концентрация ДБТ снижалась на 12 % в присутствии пероксида водорода и на 9 % в его отсутствии (рис. 3.51). В то же время конверсия ДБТ в соответствующий сульфон в эксперименте без катализатора составила 4%. Это показывает, что PAF-30 сам по себе может

адсорбировать около 9-10% дибензотиофена из реакционной смеси. Значения частот оборотов реакции (TOF), которые можно оценить как количество окисленных молекул ДБТ на моль загружаемого металла в единицу времени, составляют 82 ч^{-1} , 86 ч^{-1} и 51 ч^{-1} для катализаторов PAF-30-W(a), PAF-30-W(b) и PAF-30-Mo соответственно.

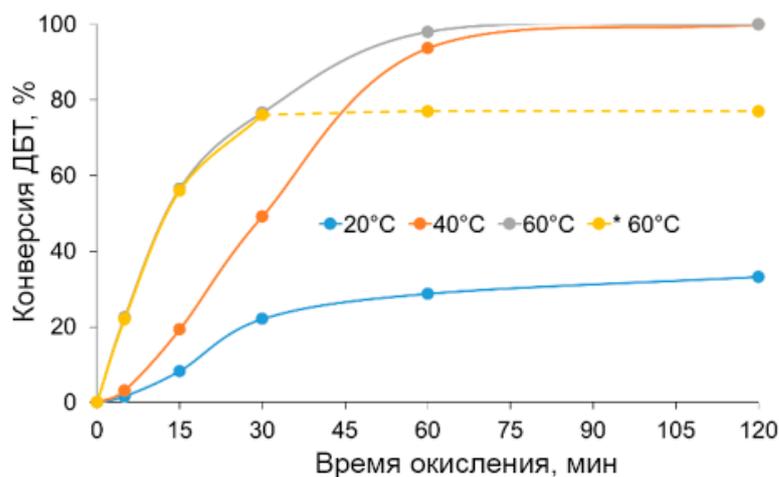


Рисунок 3.52. Зависимость конверсии ДБТ от времени реакции при различных температурах. Условия окисления: 0,25% масс. PAF-30-Mo, $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ (мольн.)

Дальнейшие эксперименты проводились с наиболее активным катализатором PAF-30-Mo. Полученные кинетические кривые (рис. 3.52) типичны для окисления дибензотиофена пероксидом водорода. Температура 60°C оказалась наиболее благоприятной для окисления ДБТ, полная конверсия наблюдалась через 1 час реакции. При 40°C удалось добиться полной конверсии субстрата в течение 2 часов, а при температуре реакции 20°C активность катализатора снижалась через 30 минут реакции. Такая низкая активность PAF-30-Mo при 20°C может быть связана с ограничениями диффузии внутри PAF, эффект которой уменьшается с повышением температуры реакции. Удаление катализатора из реакционной смеси приводит к остановке реакции окисления, это подтверждает, что реакция протекает в порах PAF-30, подчеркивая ее значение в двухфазном процессе окислительного обессеривания. Значения TOF для катализатора на 15-ой минуте реакции и температурах 20, 40 и 60°C составили соответственно 68, 157 и 460 ч^{-1} .

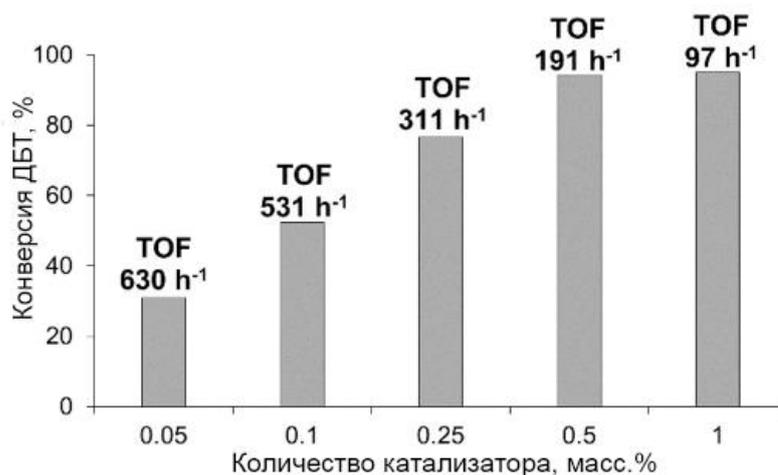


Рисунок 3.53. Влияние количества катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ (мольн.), 0,5 ч, 60°C .

Конверсия ДБТ увеличивается с ростом загрузки катализатора (рис. 3.53). Выше дозировки катализатора, равной 0,5% по массе, конверсия выходит на плато. Нелинейный рост значений конверсии и TOF с увеличением количества катализатора может быть связан как с фиксированным количеством окислителя пероксида водорода, так и с диффузионными ограничениями, связанными с транспортом субстрата к активным центрам катализатора, а также с диффузией продуктов реакции из пор катализатора.

В работе изучали влияние природы окислителя на характеристики катализатора с использованием пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида. Реакцию проводили при 60°C в течение 30 мин (рис. 3.54). *Трет*-бутилгидропероксид оказался более эффективным окислителем при использовании в малых концентрациях, что может быть связано с гидрофобным характером как носителя катализатора, так и окислителя – PAF-30 и, соответственно, *трет*-бутилгидропероксида. При более высоких количествах окислителя скорости реакции в присутствии пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида становились сравнимыми. Увеличение избытка окислителя с 4-кратного до 6-кратного не привело к значительному увеличению конверсии ДБТ, что может быть связано с насыщением катализатора пероксидом водорода, в присутствии которого образуются пероксокомплексы молибдена.

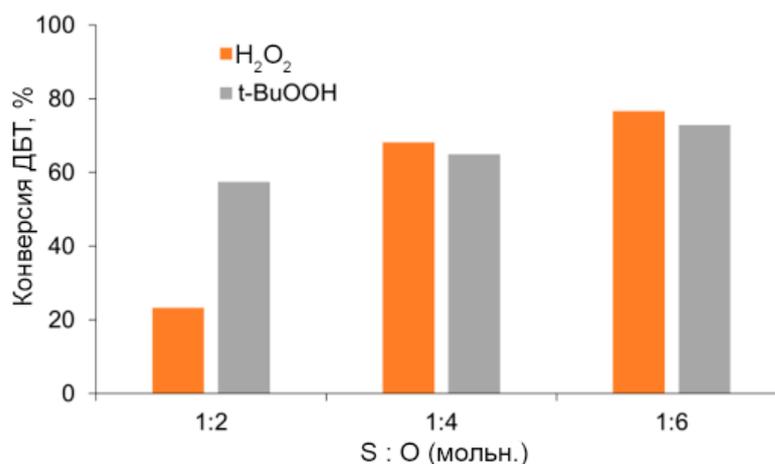


Рисунок 3.54. Влияние природы окислителя и соотношения окислитель : сера на конверсию ДБТ. Условия окисления: 0,25% масс. катализатора, 0,5 ч, 60°C

РАФ-30-Мо испытывали в условиях глубокого окислительного обессеривания с использованием растворов ДБТ различной концентрации (рис. 3.55). Конверсия ДБТ снижалась с ростом исходной концентрации серы от 500 до 2000 ppm.

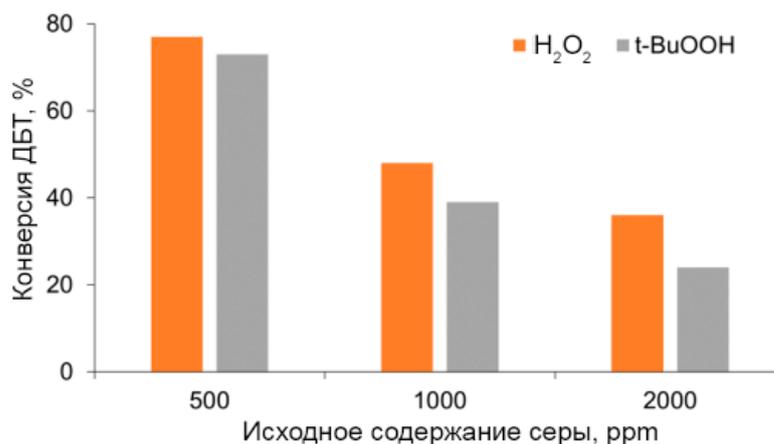


Рисунок 3.55. Влияние концентрации ДБТ на выход реакции. Условия окисления: 5 мл раствора ДБТ в додекане (500, 1000 или 2000 ppm), окислитель : сера = 6:1 (мольн.), 0,25% масс. катализатора, 0,5 ч, 60°C

Снижение конверсии субстрата может быть связано с заполнением пор катализатора продуктами окисления. Такая зависимость конверсии от концентрации субстрата, тем не менее, характерна для исследуемого процесса пероксидного окисления серосодержащих субстратов и, как было показано выше, связана преимущественно с адсорбцией сульфонов в порах катализатора. Таким образом, использование гидрофобных носителей позволяет снизить адсорбцию продуктов окисления по сравнению с

мезопористыми силикатами, но не решает полностью проблему адсорбции сульфонов.

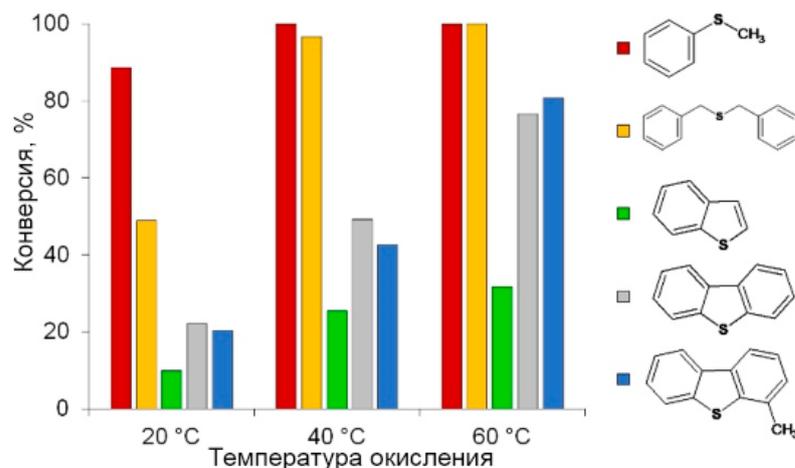


Рисунок 3.56. Окисление сульфидов в присутствии катализатора PAF-30-Mo. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ (мольн.), 0,25% масс. катализатора, 0,5 ч, 60°C

Максимальная активность катализатора PAF-30-Mo наблюдалась в окислении тиоанизола, конверсия которого достигала ~90% уже при 20°C в течение 30 мин, при использовании в качестве окислителя пероксида водорода (рис. 3.56). Замена тиоанизола на более стерически затрудненный дибензилсульфид привела к падению конверсии примерно в два раза. Тем не менее, уже при 40 °C оба субстрата продемонстрировали сходную, близкую к количественной, конверсию в продукты реакции, что позволяет компенсировать диффузионные ограничения за счет повышения температуры окисления.

Бензотиофены были значительно менее активны в процессе окисления. Так, конверсия дибензотиофена (ДБТ) и метилдибензотиофена (МДБТ) достигает ~ 70-80% только при 60°C (рис. 3.56). Интересно отметить, что конверсия стерически менее затрудненного бензотиофена ниже, чем конверсия дибензотиофена и особенно метилдибензотиофена. Это явление можно объяснить меньшей электронной плотностью на атоме серы. Реакционную способность анализируемых соединений можно расположить в следующий ряд: алкилсульфиды > ДБТ \approx МДБТ > БТ > МБТ, что коррелирует с литературными данными.

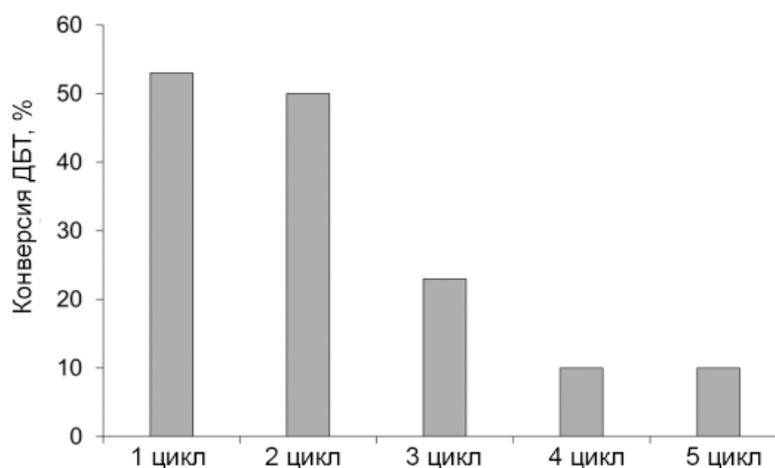


Рисунок 3.57. Эксперименты по повторному использованию PAF-30-Mo. Условия окисления: m - BuOOH : S = 2:1, 0,25% масс. катализатора, 0,5 ч, 60°C

Для изучения возможности повторного использования катализатора после реакции его отделяли от смеси центрифугированием. Затем его использовали в последующем реакционном цикле с новой порцией модельной смеси ДБТ. Результаты показывают значительное снижение конверсии ДБТ после 2-го цикла, что можно объяснить выщелачиванием металла из катализатора (рис. 3.57). На 4-м цикле степень удаления ДБТ составила около 11%, что сравнимо с показателями для чистого PAF-30. Это свидетельствует о том, что после 3-го цикла снижение концентрации ДБТ происходит в основном за счет его адсорбции на PAF-30.

Для изучения влияния процесса окисления на свойства катализатора PAF-30-Mo исследовали свежий и отработанный катализаторы с помощью методов ПЭМ, ИК и РФС; содержание металлов в катализаторах определяли методом атомной-эмиссионной спектроскопии. На микрофотографиях катализаторов (рис. 3.58) хорошо видно, что количество металлических частиц в катализаторе после реакции значительно меньше; тем не менее их средний размер существенно не изменился. ИК-спектры катализатора PAF-30-Mo после реакции также содержат те же полосы адсорбции, что и катализатор до реакции (рис. 3.58). Однако интенсивность полосы поглощения СО-валентных колебаний (1944 см^{-1}) уменьшилась, и в спектре появились дополнительные полосы поглощения при 2952 , 2922 , 2852 см^{-1} , относящиеся к адсорбированному додекану.

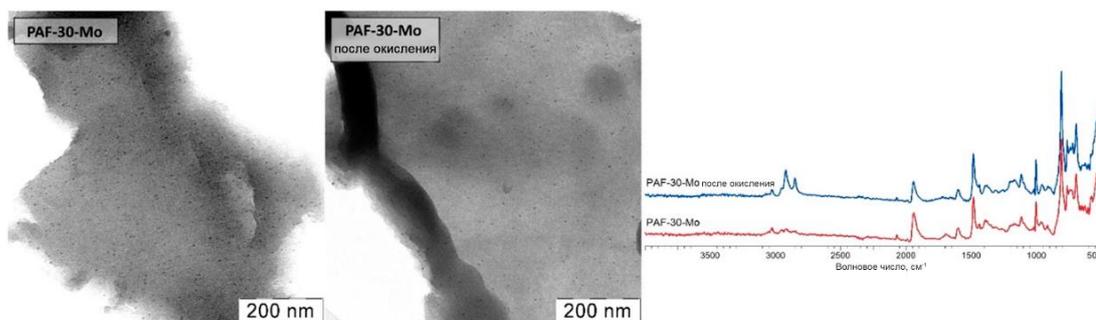


Рисунок 3.58. Микрофотографии ПЭМ и ИК-спектры катализатора PAF-30-Mo до и после реакции окисления

Наблюдаемое снижение интенсивности полосы поглощения CO связано с выщелачиванием металла из катализатора и его окислением. Полосы адсорбции, относящиеся к дибензотиофенсульфону, не обнаружены, что может быть связано с низкой интенсивностью сигналов ДБТ-сульфона или наложением сигналов от сульфона и пористого ароматического каркаса.

Для оценки локальных концентраций молибдена в приповерхностном слое катализаторов и его валентных состояний катализаторы анализировали методом РФС. Результаты приведены на рисунке 3.59. Как и ожидалось, в ходе реакции молибден окислялся: в свежем катализаторе металл присутствует в нескольких формах, в основном в виде MoO_x ($x = 2-3$). В отработанном катализаторе металл представлен в основном в форме MoO_3 , тогда как доля формы MoO_x значительно ниже. Количество молибдена в приповерхностном слое в свежем PAF-30-Mo составляет 12,3 % масс. по данным РФС, что несколько выше содержания металла в катализаторе по данным элементного анализа (9,44 % масс.). После реакции концентрация молибдена резко уменьшилась и достигла уровня 3,0 % масс. по XPS и 3,96 % масс. по данным метода АЭС. Таким образом, металл вымывается из катализатора в ходе реакции. Подобный эффект выщелачивания металлов наблюдался в нескольких предыдущих исследованиях [253]. Значения частоты оборотов также уменьшились с 215 ч^{-1} на 1-м цикле до 97 ч^{-1} на 5-м цикле.

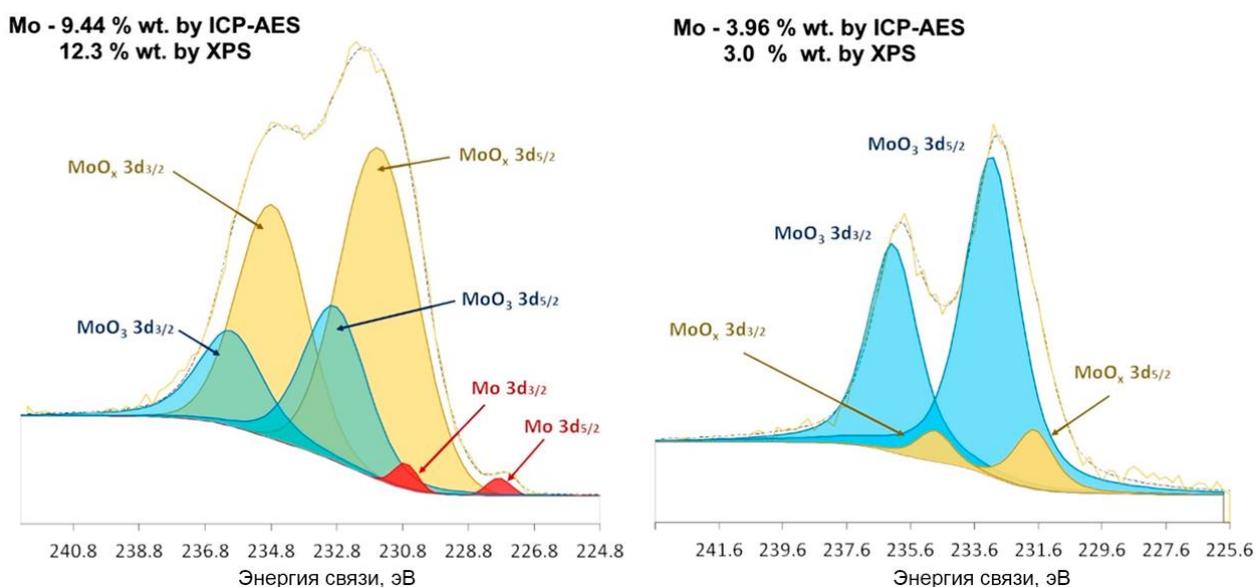


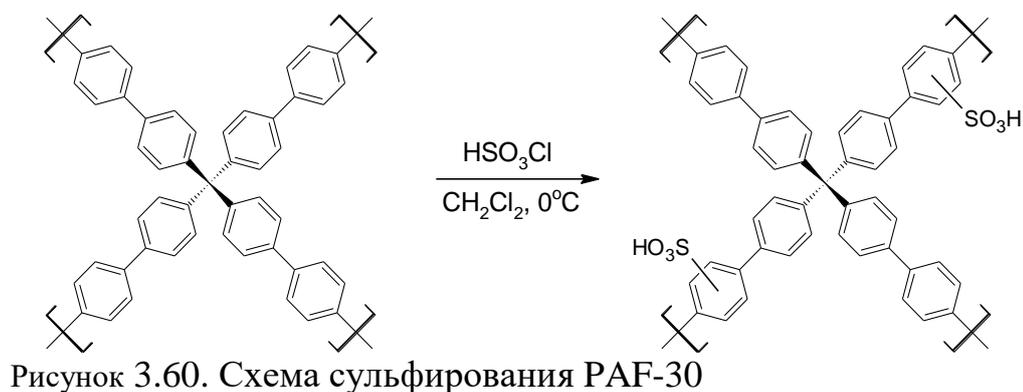
Рисунок 3.59. РФС-спектры катализатора PAF-30-Mo до (слева) и после (справа) реакции

Учитывая, что после отделения катализатора реакция остановилась, можно заключить, что частицы MoO_x переходят в водную фазу и, следовательно, не могут катализировать дальнейшее окисление гидрофобного ДБТ в отсутствие межфазного переноса. Таким образом, только пероксокомплексы молибдена, сохранившиеся на гидрофобной поверхности PAF, оказались еще активными каталитическими частицами. Проблема выщелачивания металла из носителя PAF может быть решена путем модификации поверхности носителя донорными органическими лигандами или ионообменными группами [254].

Таким образом, описан первый пример использования катализаторов на основе пористых ароматических каркасов для пероксидного окисления серосодержащих соединений. Синтезированные каталитические системы обладают потенциалом благодаря высокой активности в окислительных реакционных средах, легкому отделению от продуктов реакции и высокому сродству к ароматическим веществам за счет π - π взаимодействий. Важно, что пористые ароматические каркасы устойчивы в сильно окислительных средах, таких как пероксид водорода и *трет*-бутилгидропероксид. Однако для решения проблемы выщелачивания металлов из катализаторов необходимы дополнительные исследования.

3.1.2 Каталитические системы с Бренстедовскими кислотными центрами

Каталитические системы, содержащие молибден или вольфрам, проявляют высокую активность в процессе пероксидного окисления серосодержащих соединений. Вместе с тем, несмотря на высокую эффективность таких систем и возможность их повторного использования после регенерации, вопрос вымывания дорогостоящего металла при длительном использовании катализатора остается открытым. Решением этой проблемы может быть модификация поверхности носителя кислотными центрами, такими как сульфогруппы, и использование этих групп в качестве носителей активности катализаторов. Носители, содержащие сульфогруппы, описаны в литературе, их используют в синтезе иминов, при получении фурфурола, а также в других областях органического синтеза [255,256]. Но активность таких катализаторов в процессе окислительного обессеривания ранее не изучалась. Катализаторы, содержащие фрагменты серной кислоты, применялись ранее для окислительного обессеривания за счет образования надкислот в присутствии пероксида водорода [257,258]. Основным преимуществом таких катализаторов может быть возможность их использования после многих циклов, так как активный каталитический центр иммобилизован на носителе за счет образования химической связи. Целью настоящего раздела было предварительное исследование возможности использования катализатора с химически иммобилизованными сульфогруппами для окисления серосодержащих соединений.



Синтез целевых катализаторов осуществляли модификацией PAF-30 хлорсульфоновой кислотой (рис. 3.60). Была получена серия материалов с номинальным содержанием серы от 1 до 12,5 % (табл. 3.12), во всех случаях общее содержание элементов в материале менее 100%, что связано с неполным сгоранием материала при анализе [245].

Таблица 3.12. Элементный анализ и количество хлорсульфоновой кислоты, использованной при сульфировании PAF-30

Материал	Количество ClSO_3H , мкл*	Элементный анализ				
		<i>C</i>	<i>H</i>	<i>S</i>	<i>O</i> **	<i>Всего</i>
PAF-30-SO ₃ H (1,0)	50	87,67	5,11	-	-	92,78
PAF-30-SO ₃ H (2,5)	100	78,88	4,68	2,41	3,62	89,59
PAF-30-SO ₃ H (5,0)	167	67,93	4,21	5,36	8,04	85,54
PAF-30-SO ₃ H (7,5)	250	58,26	4,19	8,53	12,80	83,78
PAF-30-SO ₃ H (10,0)	350	54,88	3,77	9,83	14,75	83,23
PAF-30-SO ₃ H (12,5)	500	52,13	3,34	11,28	16,92	83,67

* для сульфирования 500 мг PAF-30

** Содержание кислорода рассчитано исходя из количества серы в образце, принимая, что сера и кислород присутствуют только в виде сульфогрупп SO₃H

Сульфирование PAF-30 привело к изменению его окраски с бесцветной на сине-фиолетовую (рис. 3.61), причем интенсивность полученной окраски зависит от содержания в ней сульфогрупп. Этот эффект можно объяснить переносом заряда между сульфогруппами и бензольными кольцами вблизи них, и он возможен только в сухих веществах [259].



Рисунок 3.61. Катализаторы на основе PAF-30 (слева направо): PAF-30-SO₃H (1) (желтый); PAF-30-SO₃H (2,5) (светло-зеленый); PAF-30-SO₃H (5) (зеленый); PAF-30-SO₃H (7,5) (темно-зеленый); PAF-30-SO₃H (10) (синий); PAF-30-SO₃H (12,5) (синий)

Модификация сульфогруппами подтверждается также результатами ИК-Фурье-спектроскопии: появляются новые полосы поглощения при 1370, 1135-1221, 1034, 901, 610 см⁻¹, интенсивность которых увеличивается с увеличением содержания сульфогруппы в материалах (рис. 3.62). Такая же картина ИК-спектров сульфированных PAF наблюдалась в некоторых предыдущих исследованиях [245]. Также были смещены некоторые сигналы исходного каркаса: например, полоса поглощения при 1485 см⁻¹ сместилась до 1464 см⁻¹, 1117 см⁻¹ – до 1099 см⁻¹, 808 см⁻¹ – до 823 см⁻¹ и т. д. Такие сдвиги могут свидетельствовать о химической модификации структуры полимера, подтверждающей введение сульфогрупп в пористый ароматический каркас, а не простое поглощение кислоты пористым материалом.

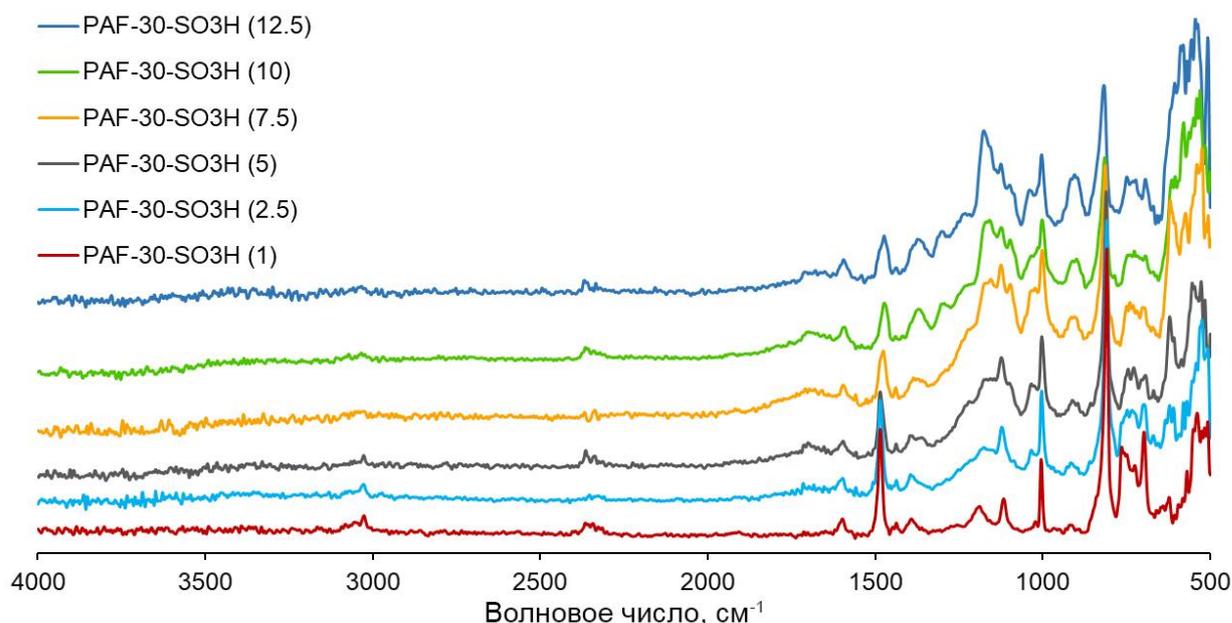


Рисунок 3.62. ИК-спектры синтезированных катализаторов

Модификация PAF-30 сульфогруппами приводит к ожидаемому уменьшению площади его поверхности и объема пор (табл. 3.13) в связи с заполнением пор сульфо-группами.

Таблица 3.13. Элементный анализ и количество хлорсульфоновой кислоты, использованной при сульфировании PAF-30

Материал	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}^*$	Объем пор, $\text{ см}^3/\text{г}$
PAF-30	514	0,345
PAF-30-SO ₃ H (1)	507	0,343
PAF-30-SO ₃ H (2,5)	455	0,365
PAF-30-SO ₃ H (5)	180	0,220
PAF-30-SO ₃ H (7,5)	14 5	0,1 55
PAF-30-SO ₃ H (10)	85	0,121
PAF-30-SO ₃ H (12,5)	89	0,117

* $S_{\text{БЭТ}}$ – площадь поверхности по модели Брунауэра -Эммета-Теллера.

Активность синтезированных катализаторов впервые была предварительно исследована в окислении модельной смеси дибензотиофена. На первом этапе исследовали зависимость конверсии дибензотиофена от количества сульфогрупп в катализаторе (рис. 3.63).

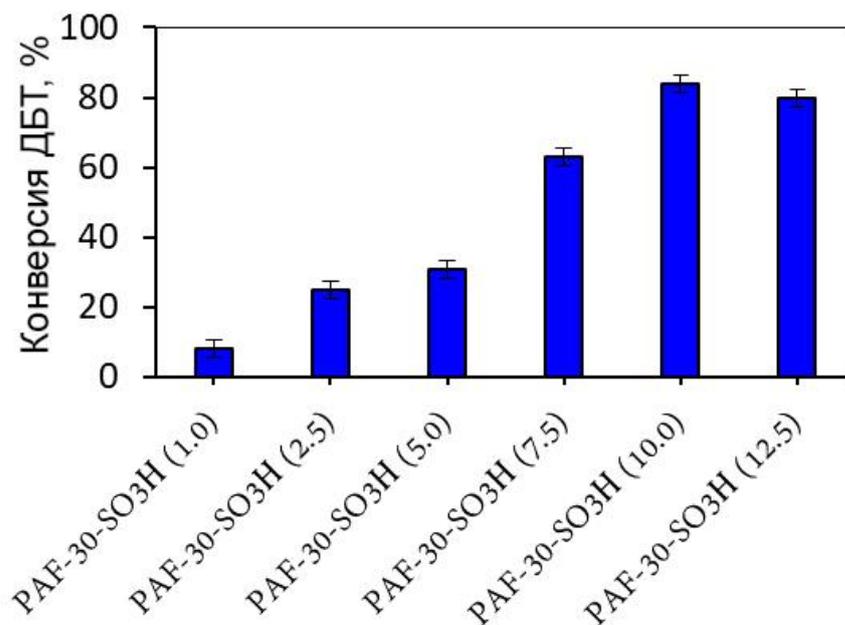


Рисунок 3.63. Влияние количества сульфогрупп на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ (мольное), 9 мг катализатора/5 мл модельной смеси, 70°C, 60 мин.

Сульфоновые группы, иммобилизованные на PAF-30, в присутствии пероксида водорода образуют соответствующую надкислоту, которая и окисляет субстрат. Как показали результаты эксперимента, увеличение количества сульфогрупп до 10% по массе улучшает конверсию дибензотиофена, дальнейшее увеличение содержания сульфогрупп до 12,5% приводит к незначительному снижению конверсии ДБТ, что, вероятно, может быть связано с одновременным уменьшением объема пор (рис. 3.63). Уменьшение размера пор катализатора при применении большого количества заместителей может привести к стерическим затруднениям. Таким образом, для дальнейших исследований были выбраны два катализатора с массовым содержанием сульфо-групп 7,5 и 10%.

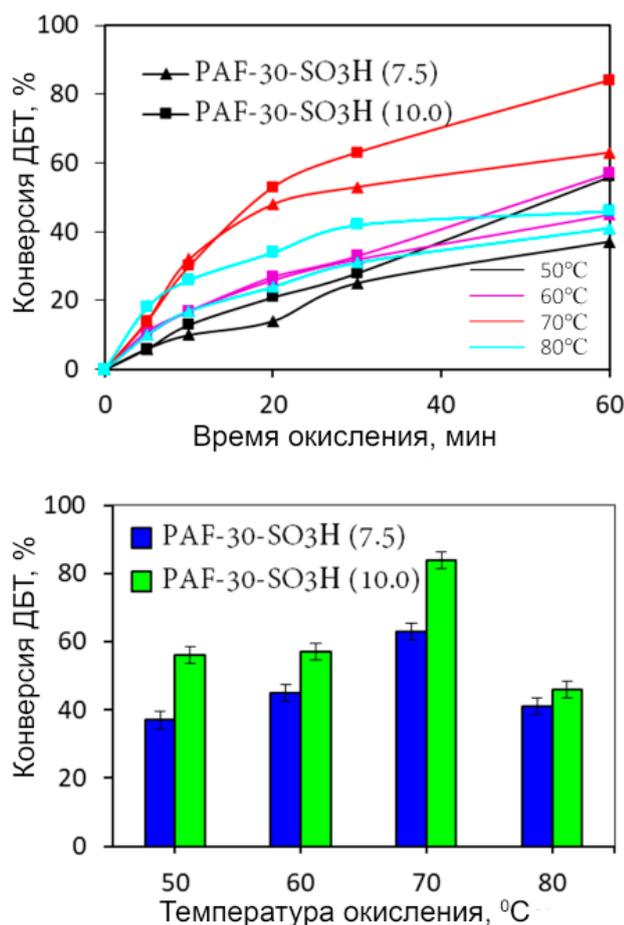


Рисунок 3.64. Влияние температуры на конверсию ДБТ. Условия окисления: H_2O_2 : $\text{S} = 6:1$ (мольное), 9 мг катализатора/5 мл модельной смеси, 60 мин (для нижнего рисунка).

Повышение температуры реакции до 70°C приводит к значительному увеличению конверсии, связанному с увеличением скорости образования персульфоновой кислоты. Дальнейшее увеличение температуры до 80°C ведет к снижению конверсии ДБТ (рис. 3.64). Этот эффект может быть связан с увеличением скорости разложения пероксида водорода с повышением температуры, что приводит к уменьшению количества надсульфоновой кислоты.

Варьирование дозировки катализатора показало, что 18 мг (0,5% масс.) катализатора PAF-30-SO₃H (10,0) достаточно для полного окисления 500 ppm дибензотиофена (рис. 3.65). Уменьшение количества катализатора приводит к снижению конверсии дибензотиофена из-за малого количества активных центров катализатора.

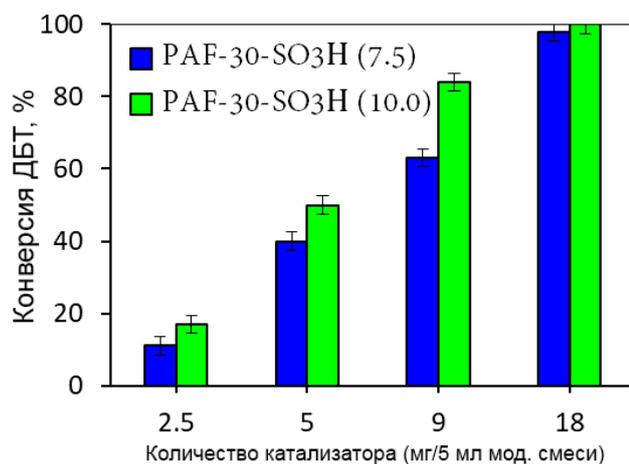


Рисунок 3.65. Влияние дозировки катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $H_2O_2 : S = 6:1$ (мольное), $70^\circ C$, 60 мин (для нижнего рисунка).

Влияние количества окислителя на конверсию дибензотиофена изучали при дозировке катализатора 9 мг, мольное отношение пероксида водорода к сере варьировали от 2:1 до 12:1. Для полного окисления дибензотиофена теоретически необходим двукратный избыток пероксида водорода, но в ходе реакции окисления происходит постепенное разбавление окислителя водой, которая образуется в результате реакции, что приводит к снижению скорости образования персульфоновой кислоты.

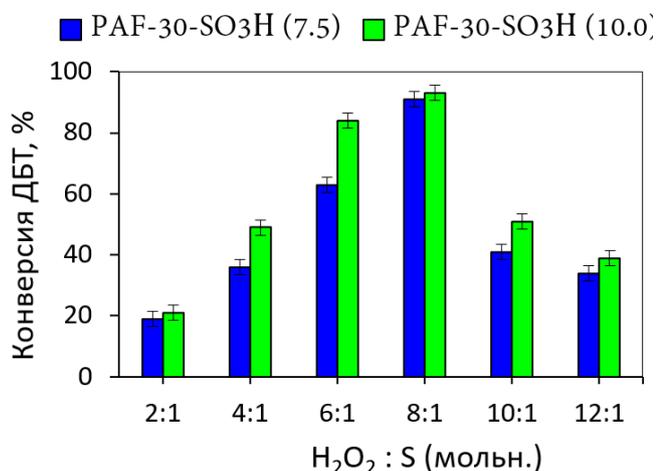


Рисунок 3.66. Влияние количества пероксида водорода на конверсию ДБТ. Условия окисления: $H_2O_2 : S = 6:1$ (мольное), 9 мг катализатора/5 мл модельной смеси, $70^\circ C$, 60 мин

Увеличение избытка пероксида водорода от двукратного до семикратного избытка положительно влияет на конверсию ДБТ (рис. 3.66): растёт количество персульфоновой кислоты, которая реагирует с дибензотиофеном, но дальнейшее увеличение мольного соотношения окислитель : сера до 10 и 12 приводит к резкому снижению конверсии ДБТ.

Эта тенденция может быть вызвана заполнением пор катализатора водой, присутствующей в окислителе, за счет образования водородных связей воды с сульфоновыми группами, что препятствует адсорбции неполярного субстрата на активных центрах.

Для подтверждения этого предположения было также изучено влияние концентрации пероксида водорода на конверсию дибензотиофена (рис. 3.67) при сохранении мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ во всех экспериментах; с уменьшением концентрации пероксида водорода количество воды в системе возрастало.

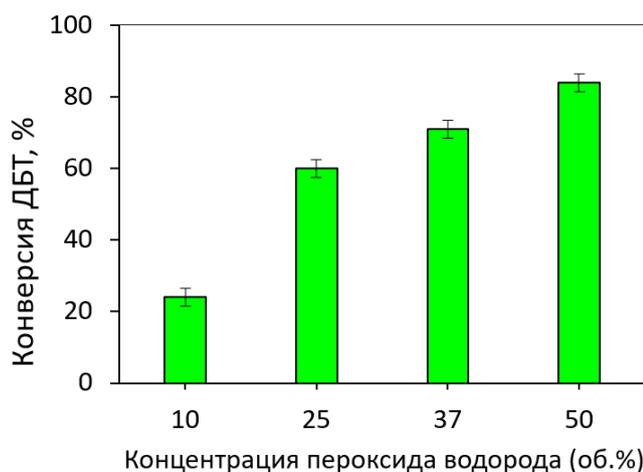


Рисунок 3.67. Влияние концентрации пероксида водорода на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ (мольное), 9 мг PAF-30-SO₃H (10,0)/5 мл модельной смеси, 70 °С, 60 мин

Влияние концентрации пероксида водорода на конверсию дибензотиофена проводили в присутствии наиболее активного в реакциях окисления катализатора PAF-30-SO₃H (10,0). На основании полученных данных (рис. 3.67) можно сделать вывод, что уменьшение концентрации пероксида водорода и, следовательно, увеличение количества воды в реакционной системе приводит к значительному снижению конверсии ДБТ. Поэтому вода, присутствующая как неотъемлемый компонент в растворе перекиси водорода, частично адсорбируется в порах катализатора, что препятствует диффузии неполярного субстрата к активным центрам катализатора. В связи с этим для минимизации влияния воды на процесс

окисления дальнейшие исследования проводились в присутствии пероксида водорода в концентрации 50 масс.%.

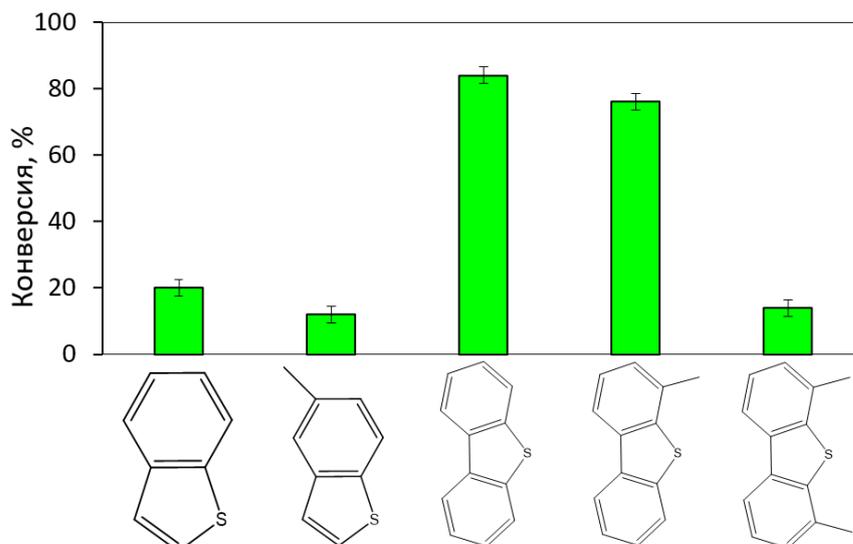


Рисунок 3.68. Окисление различных классов серосодержащих соединений. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ (мольное), 9 мг PAF-30-SO₃H (10,0)/5 мл модельной смеси, 70 °С, 60 мин

Согласно результатам окисления различных серосодержащих субстратов (рис. 3.68) наличие метильных заместителей в их молекулах приводит к снижению конверсии сернистых соединений, связанной со стерическими ограничениями. Конверсия бензотиофена и его метилпроизводного значительно ниже, чем конверсия дибензотиофена, что связано с меньшей электронной плотностью на атоме серы в молекуле БТ.

Регенерацию катализатора проводили промывкой ацетоном с последующим высушиванием в вакууме при 80°С, после чего катализатор использовали для окисления свежей порции модельной смеси (рис. 3.69).



Рисунок 3.69. Повторное использование катализатора после регенерации. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ (мольное), 9 мг PAF-30-SO₃H (10,0)/5 мл модельной смеси, 70 °С, 60 мин

Согласно полученным результатам катализатор PAF-30-SO₃H можно использовать повторно не менее 5 циклов без потери активности. Данный факт хорошо подтверждает предположение о надежном закреплении активной фазы на поверхности носителя за счет образования ковалентной химической связи.

По литературным данным [260] окисление ДБТ до сульфонов протекает как реакция псевдопервого порядка. Линейный участок кинетической кривой был выбран для расчета константы скорости при 50, 60 и 70 °С для двух различных катализаторов: PAF-30-SO₃H (7,5) и PAF-30-SO₃H (10,0). Порядок реакции проверяли графическим методом по линеаризованным координатам « $\ln(C_0/C_t) - t$ », где C_0 – начальная концентрация ДБТ, C_t – текущая. На рис 3.70 приведены полученные графики, которые имеют линейный вид, что говорит о правильном выборе порядка реакции.

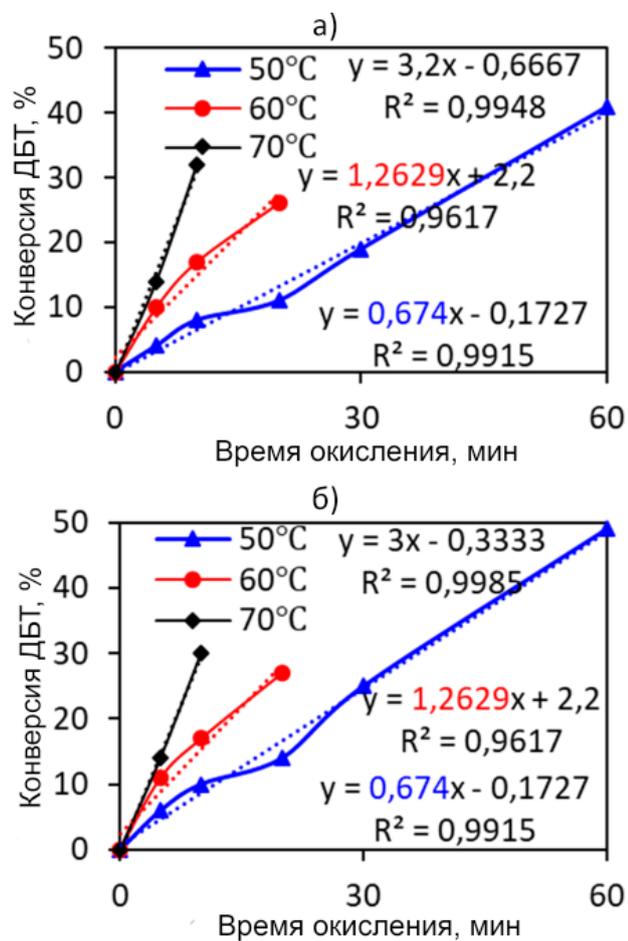


Рисунок 3.70. Начальные участки зависимости конверсии ДБТ от времени реакции для а) PAF-30-SO₃H (7.5); б) PAF-30-SO₃H (10.0)

Для первого порядка реакции кинетические уравнения таковы:

$$-\frac{dc}{c} = kdt,$$

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt,$$

Экспериментальные данные откладывались в координатах $\ln (C_0/C_t) - t$ (время, мин⁻¹), константы рассчитывали как тангенс наклона кривой для каждого катализатора, данные приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Расчетные константы скорости реакции окисления ДБТ

Катализатор	Константа		
	50 °С	60 °С	70 °С
PAF-30-SO ₃ H (7,5)	0,674	1,419	3,147
PAF-30-SO ₃ H (10,0)	0,793	1,469	2,951

Таким образом, впервые показана возможность использования катализаторов, содержащих Бренстедовские кислотные центры, и представляющих собой сульфатированные пористые ароматические каркасы, для окисления серосодержащих соединений. Синтезированные каталитические системы обладают потенциалом благодаря высокой активности в окислительных реакционных средах, легкому отделению от продуктов реакции и высокому сродству к ароматическим веществам за счет π - π взаимодействий. Основными факторами, влияющими на конверсию ДБТ, являются: дозировка катализатора, содержание сульфогрупп, температура реакции, концентрация пероксида водорода. Имобилизация активных центров катализатора на поверхности посредством ковалентной связи позволяет предотвратить вымывание сульфогрупп. Синтезированные катализаторы сохраняют активность в окислении ДБТ не менее 5 циклов окисления-регенерации.

3.1.3 Комбинированные каталитические системы с двумя типами активных центров

Каталитические системы, содержащие в качестве активной компоненты молибден или вольфрам, показывают высокую эффективность в окислении серосодержащих соединений. Другим подходом к получению активных катализаторов является использование кислот Бренстеда, способных к образованию в присутствии пероксида водорода активных надкислот. Оба типа катализаторов позволяют достигать полного окисления достаточно инертного дибензотиофена в относительно мягких условиях: температура до 80°C, дозировка катализатора до 2% массовых, мольное соотношение

пероксид водорода : сера до 6:1. Тем не менее применение указанных катализаторов позволяет достигать исчерпывающего окисления дибензотиофена за достаточно длительный период, составляющий порядка 1-2 часов. Такая необходимость в длительном проведении процесса создает значительные трудности при последующем его масштабировании. Поэтому особую важность представляет разработка каталитических систем, позволяющих существенно сократить время реакции. В настоящей работе для уменьшения времени реакции применяли подход, заключающийся в комбинировании двух типов активных центров в составе катализатора: Бренstedовской кислоты (в виде карбоксильных или сульфо-групп) и соединения молибдена, вольфрама, способных к образованию пероксокомплекса. Такой подход потенциально обладает рядом преимуществ, так как на кислотных центрах катализатора происходит адсорбция серосодержащих соединений, являющихся основаниями Льюиса. Вместе с тем, надкислоты достаточно медленно образуются в присутствии пероксида водорода, что ведет к увеличению времени окисления целевых субстратов. В свою очередь пероксокомплексы молибдена в присутствии пероксида водорода образуются быстро и уже при комнатной температуре способны как окислять серосодержащие соединения, так и катализировать процесс образования надкислот. Поэтому такой подход к комбинированию двух типов активных центров в составе катализатора должен способствовать повышению эффективности процесса окисления серосодержащих соединений и, как следствие, должен приводить к уменьшению времени окисления серосодержащих соединений.

3.1.3.1 Жидкофазные комбинированные каталитические системы

На первом этапе были синтезированы комбинированные катализаторы, представляющие собой ионные жидкости, для жидкофазного окисления серосодержащих соединений. Такие катализаторы частично растворимы в водной фазе и не иммобилизованы на поверхности носителя. Применение катализаторов для жидкофазного окисления возможно в случаях, когда

применение гетерогенных катализаторов не целесообразно. В частности, жидкофазное окислительное обессеривание может применяться в процессе очистки сырой нефти, тяжелых нефтяных фракций, содержащих асфальтены, смолы и другие соединения, способные адсорбироваться на носителе и затруднять диффузию серосодержащих субстратов к активным центрам катализатора.

Ионные жидкости нашли широкое применение в процессе обессеривания [261–263]. В большинстве работ, посвященных исследованию ИЖ для снижения содержания серы, предполагается использование последних в качестве экстрагентов [264,265]. Однако такой подход имеет существенный недостаток, связанный с высокой стоимостью ионных жидкостей, что негативно отражается на стоимости такой очистки. Более целесообразным является использование ионных жидкостей в качестве межфазных переносчиков, что позволяет их применять в каталитических количествах, и, как следствие, снижать стоимость очистки [266]. Известно также распространенное применение брэнстедовских кислот в качестве катализаторов окисления сернистых соединений (неорганические – серная, фосфорная кислоты, органические – муравьиная, уксусная, трифторуксусная и т.д.) [267]. Новизна предлагаемого подхода заключается в том, что предполагается в качестве катализаторов окисления использовать ионные жидкости, катион которых представляет собой четвертичный ион пиридиния, имидазолия и т.д. с брэнстедовской кислотностью, а анион содержит атом переходного металла, способного к образованию пероксокомплекса в присутствии пероксида водорода или алкилпероксидов (такого как молибден, вольфрам, ванадий). Важным преимуществом такого подхода является сочетание высокой каталитической активности, присущей соединениям этих переходных металлов (молибдену, вольфраму, ванадию) и кислотам, с функциями межфазного переносчика, в качестве которых широко используются четвертичные соли аммония, в одном катализаторе. Таким образом удастся в одном катализаторе сочетать несколько различных функций

(катион будет выполнять роль межфазного переносчика, Бренстедовские кислотные центры будут повышать реакционную способность субстратов за счет координации с атомами серы, анионы будут выполнять роль катализаторов окисления за счет образования пероксокомплексов). Такой подход позволит существенно повысить скорость реакций окисления за счет снижения межфазных ограничений, а это в свою очередь позволит уменьшить время реакции окисления.

3.1.3.1.1 Окисление модельных сульфидов в присутствии ионных жидкостей, содержащих соли Mo, W, V

На первом этапе исследования комбинированных жидкофазных катализаторов были синтезированы ионные жидкости, состоящие из катиона имидазолия с карбоксильной группой и аниона, содержащего молибден, вольфрам или ванадий [182]. Схема синтеза катализаторов приведена на рис. 3.71.

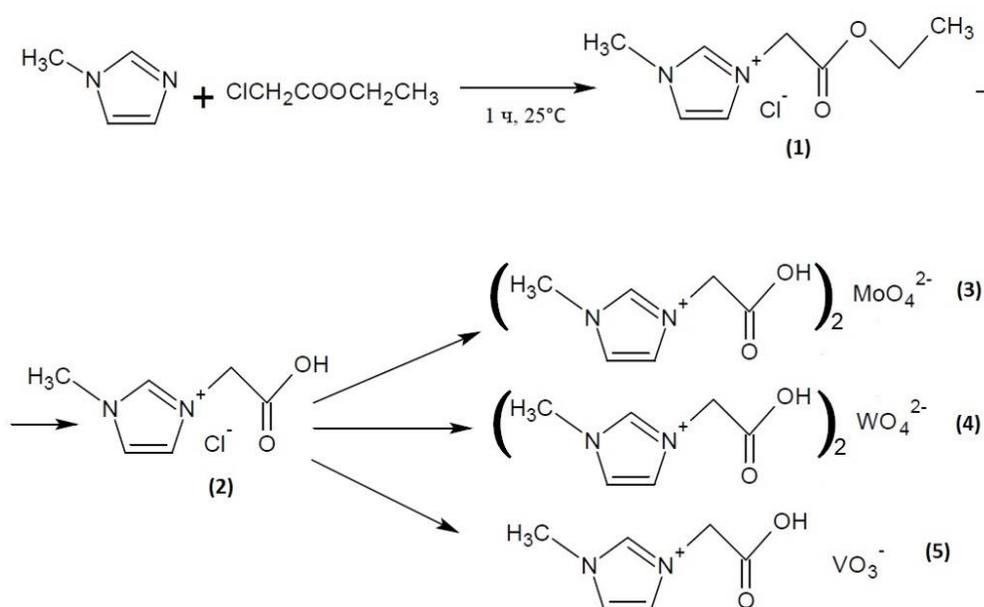


Рисунок 3.71. Схема синтеза ионных жидкостей

Синтез катализаторов состоял из трех стадий. На первой стадии проводили кватернизацию метилимидазола этиловым эфиром хлоруксусной кислоты. Далее следовал гидролиз полученного продукта, а на третьем этапе получали целевые катализаторы за счет реакции анионного обмена

полученной ионной жидкости (2) с раствором соли соответствующего металла. Таким образом было получено три катализатора, состав и строение которых характеризовали комплексом физико-химических методов: ^1H ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, элементный анализ. Согласно результатам элементного анализа (табл. 3.15) фактическое содержание металла хорошо коррелирует с расчетными значениями, что свидетельствует о получении катализатора нужного состава.

Таблица 3.15. Содержание металлов в синтезированных ионных жидкостях по данным элементного анализа

Ионная жидкость	Металл	Количество металла, % масс.	
		Расчитанное	Фактическое
ИЖ-3	Молибден	21,4	20,5
ИЖ-4	Вольфрам	34,1	34,7
ИЖ-5	Ванадий	13,0	12,6

Сравнительный анализ активности полученных катализаторов предварительно проводили на примере окисления модельной смеси метилфенилсульфида в достаточно мягких условиях (температура реакции 40°C). В аналогичных условиях для оценки влияния Бренстедовских кислотных центров были проведены реакции в присутствии каталитической системы, содержащей молибдат натрия и модельную ионную жидкость – три(пентафтороэтил)трифторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (IL).

Согласно полученным результатам (рис. 3.72), лучшую активность показывает ионная жидкость, содержащая молибдат-анион (ИЖ-3). Также следует отметить, что синтезированные ионные жидкости являются более эффективными катализаторами по сравнению с чистым молибдатом натрия и смесью молибдата натрия с ионной жидкостью (IL), что свидетельствует об участии катионной части, содержащей карбоксильную группу, в процессе окисления.

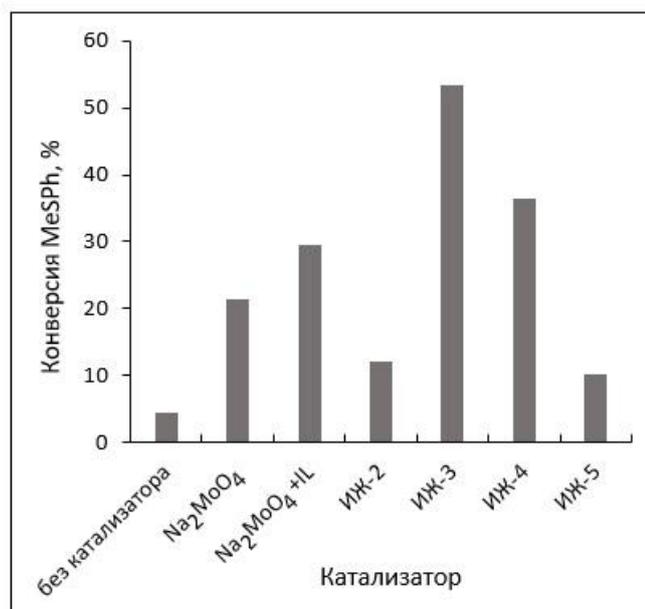


Рисунок 3.72. Влияние катализатора на конверсию метилфенилсульфида. Условия окисления $H_2O_2:S=6:1$ (мольн.), $S:металл = 24:1$ (мольн.), 2 ч, $40^\circ C$. IL - три(пентафтороэтил)трифторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения подхода, связанного с комбинированием двух типов каталитических центров, что позволяет улучшить результаты по сравнению с использованием ИЖ, не содержащих Бренstedовских кислотных центров. Важно отметить, что ИЖ-2, содержащая кислотную функциональную группу, но в состав которой не входит металл, проявляет каталитическую активность, обусловленную образованием надкислоты в условиях окисления, что характерно для пероксидного окисления серосодержащих соединений в присутствии кислот [268].

Влияние температуры окисления на конверсию метилфенилсульфида исследовали в присутствии катализатора ИЖ-3 (рис. 3.73). В качестве окислителей были выбраны пероксид водорода и *трет*-бутилгидропероксид в мольном соотношении окислитель : общая сера 6:1. Пероксид водорода является более эффективным окислителем по сравнению с *трет*-бутилгидропероксидом, высоких конверсий субстрата (более 80%) удается достичь при $60^\circ C$ для пероксида водорода, и при $80^\circ C$ – для трет-бутилгидропероксида.

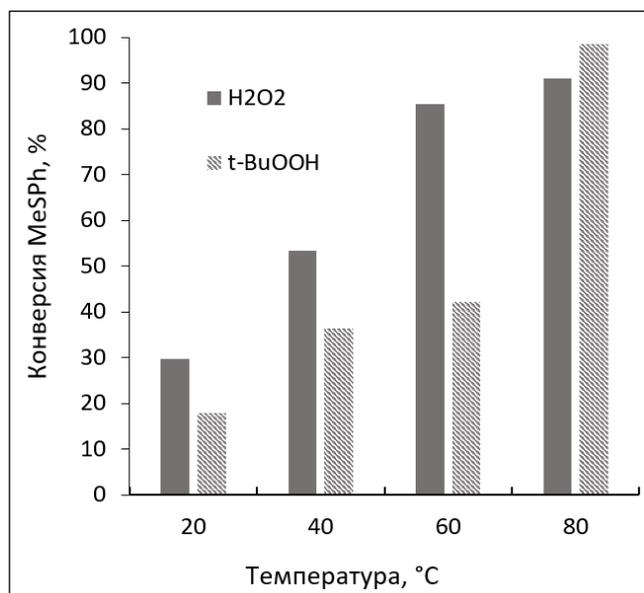


Рисунок 3.73. Влияние температуры на конверсию метилфенилсульфида. Условия окисления: окислитель : сера=6:1 (мольн.), катализатор – ИЖ-3, S:Mo=24:1 (мольн.), 2 ч, 40°C.

Исследование влияния времени окисления на конверсию метилфенилсульфида проводили в присутствии пероксида водорода и ионной жидкости ИЖ-3 при 40°C (рис. 3.74). В указанных условиях полное окисление достигается за 8 часов.

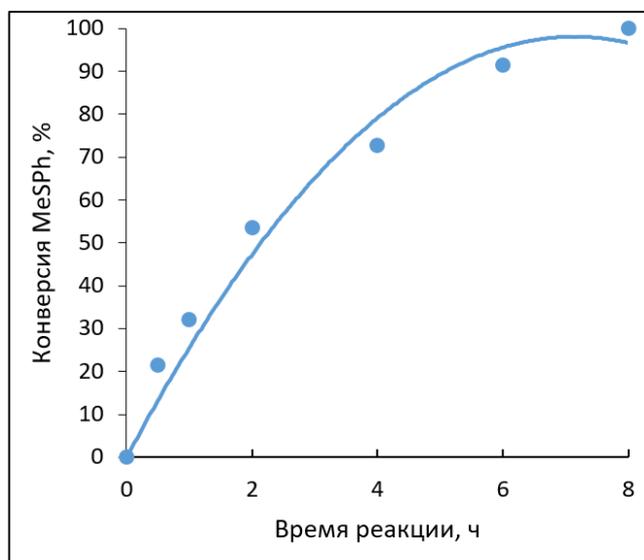


Рисунок 3.74. Влияние времени окисления на конверсию метилфенилсульфида. Условия окисления H_2O_2 :S=6:1 (мольн.), катализатор – ИЖ-3, S:Mo=24:1 (мольн.), 40°C.

Увеличение количества добавленного катализатора приводит к росту конверсии метилфенилсульфида (рис. 3.75), что может быть следствием увеличения количества образующихся активных пероксокомплексов. Достичь

мольного соотношения сера : молибден меньше 12 : 1 не удастся в связи с ограниченной растворимостью катализатора в растворе пероксида водорода.

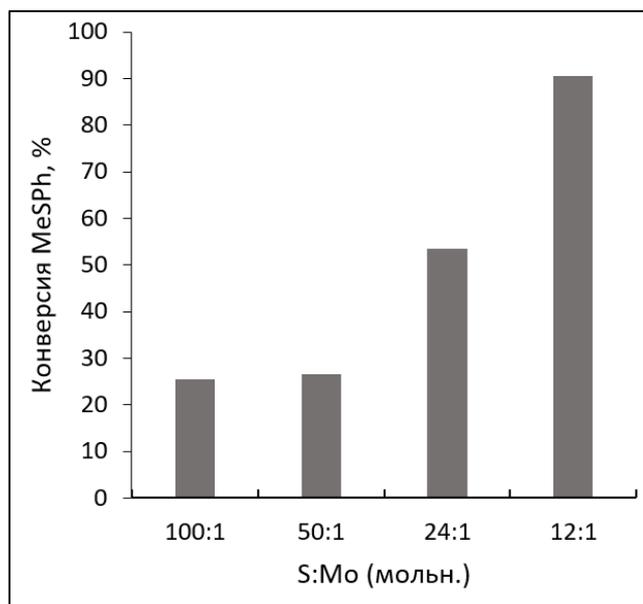


Рисунок 3.75. Влияние количества катализатора на конверсию метилфенилсульфида. Условия окисления $H_2O_2:S=6:1$ (мольн.), катализатор – ИЖ-3, 2 ч, $40^\circ C$

Увеличение мольного соотношения пероксид водорода : сера с 2:1 до 12 : 1 приводит к росту конверсии метилфенилсульфида. При мольном соотношении 12 : 1 удается достичь исчерпывающего окисления субстрата за 2 ч при $40^\circ C$. Интересно отметить, что жидкофазный катализатор менее чувствителен к водной фазе и в отличие от гетерогенных катализаторов, описанных выше, снижения конверсии субстрата с увеличением количества окислителя не зафиксировано при использовании катализатора ИЖ-3 (рис. 3.76).

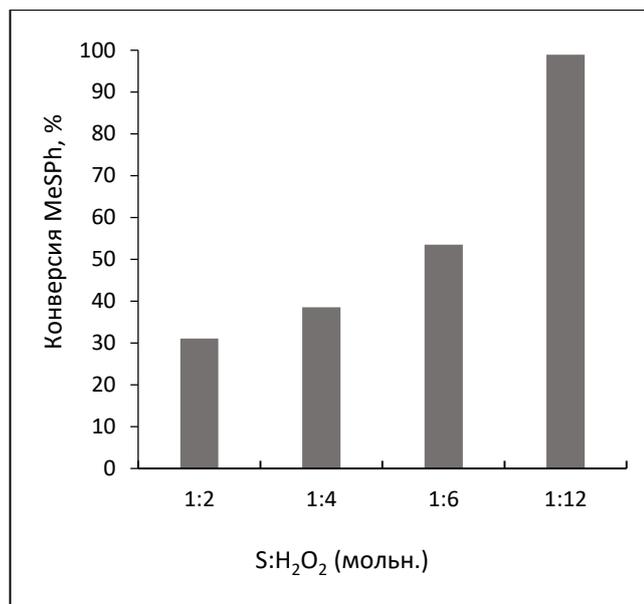


Рисунок 3.76. Влияние количества пероксида водорода на конверсию метилфенилсульфида. Условия окисления катализатор – ИЖ-3, S:Mo=24:1 (мольн.), 2 ч, 40°C

При окислении различных серосодержащих субстратов в присутствии синтезированного комбинированного катализатора снижение активности сернистых соединений происходит в том же ряду, что и для описанных ранее каталитических систем: сульфиды > дибензотиофен > бензотиофен. В жидкофазном процессе конверсия дибензилсульфида выше, чем для метилфенилсульфида, в отличие от гетерогенных катализаторов (рис. 3.77), что говорит о меньшей роли стерического фактора при переходе к жидкофазному окислению по сравнению с гетерогенными катализаторами на основе мезопористых носителей.

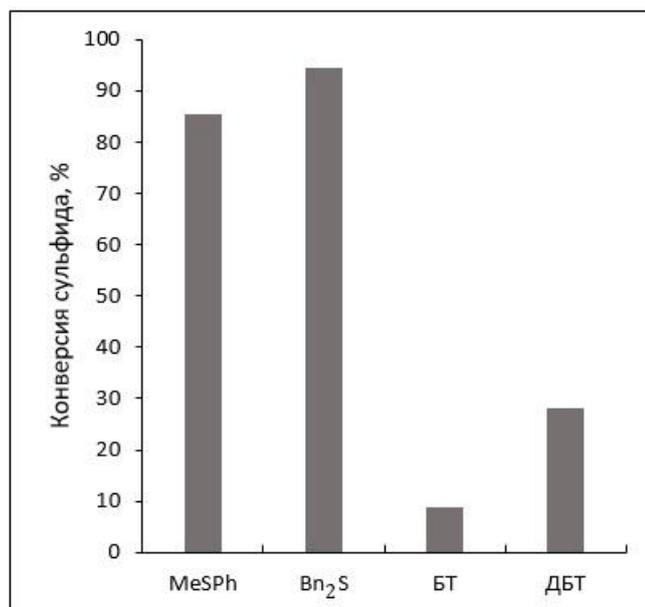


Рисунок 3.77. Окисление различных сероорганических соединений. Условия окисления $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=6:1$ (мольн.), катализатор – ИЖ-3, $\text{S}:\text{Mo}=24:1$ (мольн.), $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=6:1$ (мольн.), 2 ч, 60°C

Таким образом, синтезированы ионные жидкости, имеющие кислотные центры в катионе имидазолия, а также содержащие в анионе атомы молибдена, вольфрама или ванадия, и исследована их каталитическая активность в окислении сероорганических соединений. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляет ионная жидкость, содержащая в своем составе атом молибдена. Изучено влияние условий проведения процесса на конверсию метилфенилсульфида. Подобраны условия для достижения 100%-ой конверсии метилфенилсульфида в мягких условиях в присутствии полученной ионной жидкости (ИЖ – 3-(карбоксиметил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий молибдат, мольное соотношение пероксид водорода : сера 12:1, мольное соотношение сера : молибден 24:1 (мольн.), 2 ч, 40°C). Показана более высокая эффективность использования комбинированных катализаторов на основе ионных жидкостей, содержащих в катионе Бренстедовский кислотный центр, для окисления сероорганических соединений по сравнению с использованием простой смеси ионной жидкости с солью переходного металла.

3.1.3.1.2 Ионная жидкость, содержащая фрагмент никотиновой кислоты, в качестве катализатора

Для исследования роли катиона в процессе окисления серосодержащих соединений синтезировали ионную жидкость, содержащую в катионе фрагмент никотиновой кислоты, а в анионе молибден в форме молибдата [184]. В отличие от синтезированной выше ионной жидкости, в случае никотиновой кислоты карбоксильная группа непосредственно связана с ароматическим кольцом, что существенно повышает ее кислотность. Это давало возможность оценить роль кислотности в ионной жидкости в процессе окисления серосодержащих соединений.

Синтез осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили алкилирование никотиновой кислоты действием бутилбромидом в присутствии биполярного апротонного растворителя – ДМСО, на второй стадии проводили реакцию анионного обмена с молибдатом натрия (рис. 3.78).

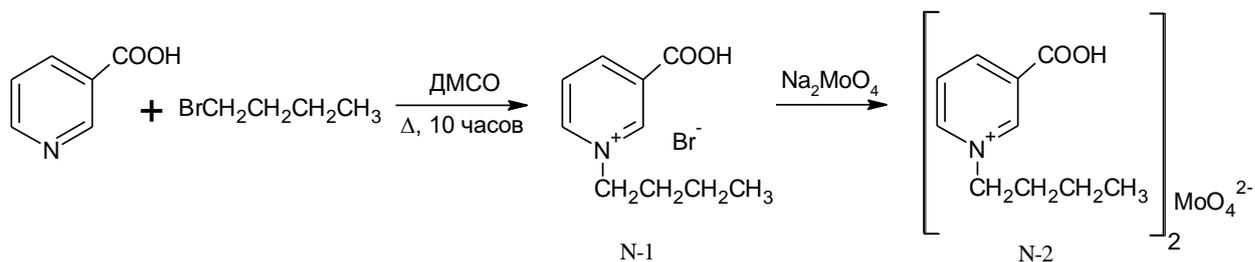


Рисунок 3.78. Синтез ионной жидкости N-2

Учитывая, что увеличение кислотности ионной жидкости должно приводить к повышению активности катализатора, исследование его свойств проводили на примере окисления модельной смеси более трудноокисляемого по сравнению с метилфенилсульфидом дибензотиофена. В качестве экстрагента продуктов окисления сернистых соединений использовали ацетонитрил (CH₃CN), холостые эксперименты по экстракции неокисленного ДБТ действием ацетонитрила позволяют снизить содержание ДБТ в модельной смеси на 10%.

Важно отметить, что в приведенной методике ацетонитрил также играет роль растворителя для катализатора: синтезированная ионная жидкость плохо растворима в растворе пероксида водорода, а добавление ацетонитрила

позволяет проводить окисление в двухфазной системе, при этом пероксид водорода и катализатор растворяются в ацетонитриле, а субстрат находится в углеводородной среде.

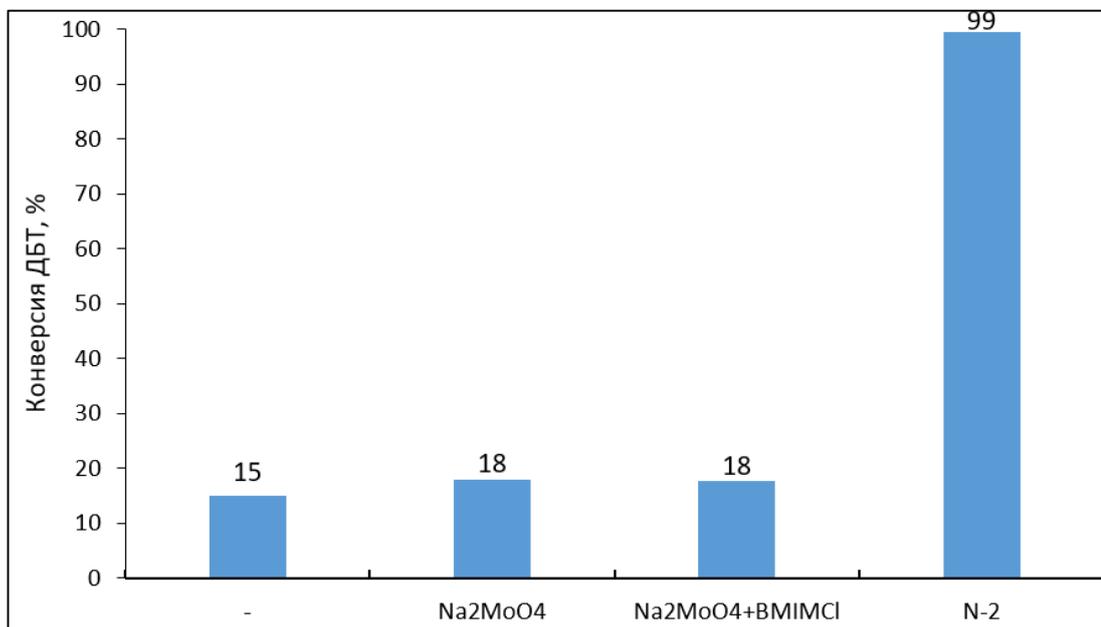


Рисунок 3.79. Сравнение активности каталитических систем. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=10:1$ (мольн.), $\text{Mo}:\text{S}=1:2,5$, 50°C , 30 мин, 1,5 мл CH_3CN

Согласно полученным результатам, ионная жидкость N-2 обладает большей каталитической активностью, чем окислительная система, получаемая простым смешением молибдата натрия и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида (BMIMCl) (рис. 3.79). В низких концентрациях эффективность от использования 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида низкая, поэтому результаты не отличаются от тех, что получены в присутствии молибдата натрия. Резкое увеличение конверсии дибензотиофена в присутствии катализатора N-2 свидетельствует об эффективности использования комбинированных каталитических систем.

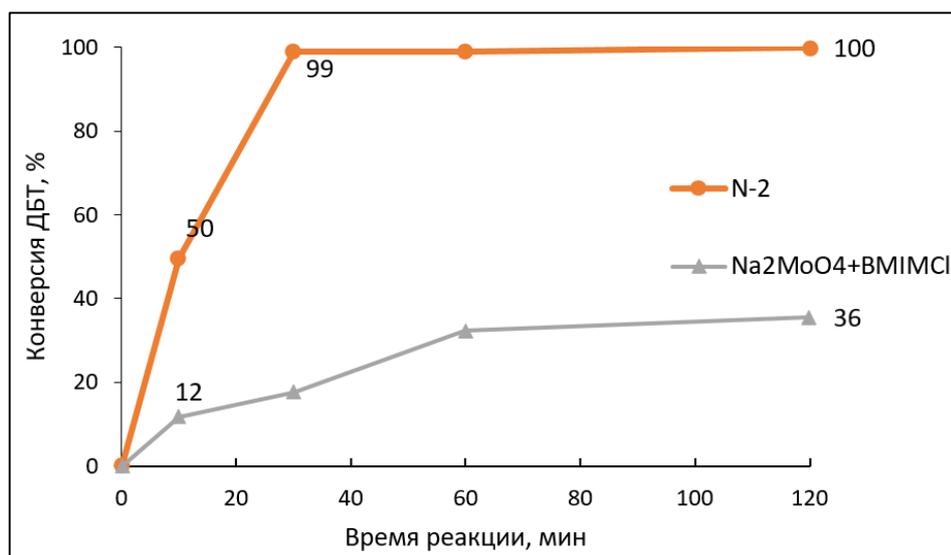


Рисунок 3.80. Влияние продолжительности окисления на конверсию ДБТ в присутствии N-2 и Na₂MoO₄+ BMIMCl. Условия окисления: H₂O₂:S=10:1 (мольн.), Mo:S=1:2,5, 50°C, 1,5 мл CH₃CN

Сравнение активности ионной жидкости N-2 и системы, полученной простым смешением молибдата натрия и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида, (BMIMCl) проводили при различной продолжительности реакции (рис. 3.80). Конверсия ДБТ в присутствии смеси молибдата натрия и BMIMCl не превышает 36% через 2 часа. Конверсия ДБТ в присутствии синтезированного катализатора N-2 достигает 50% уже через 10 мин, а практически полного окисления удается достичь менее чем за час.

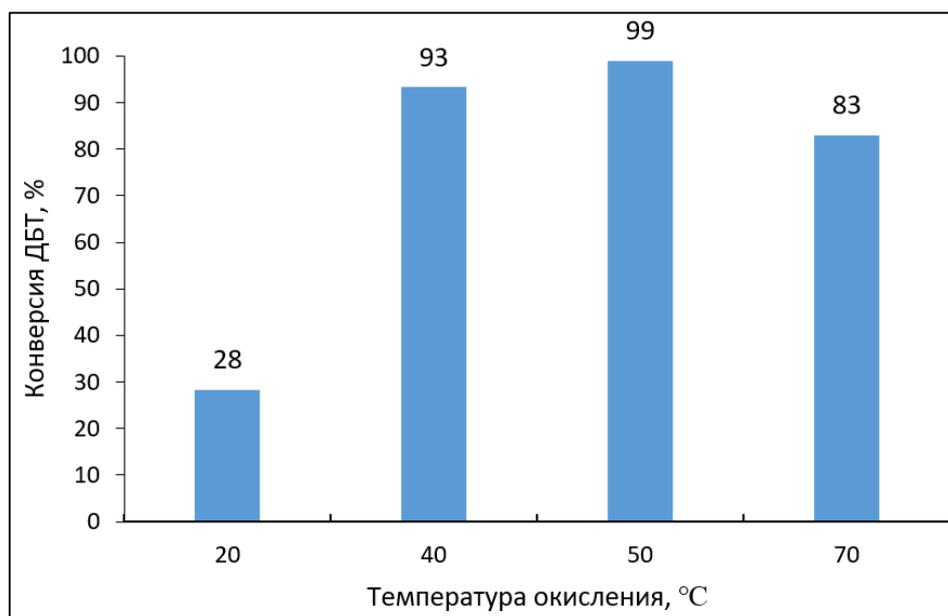


Рисунок 3.81. Температурная зависимость окисления ДБТ в присутствии N-2. Условия окисления: $H_2O_2:S=10:1$ (мольн.), $Mo:S=1:2,5$, 30 мин, 1,5 мл CH_3CN

При варьировании температуры реакции значения конверсии дибензотиофена проходят через экстремум (рис. 3.81). Рост температуры процесса, с одной стороны, приводит к увеличению активности катализатора, что напрямую отражается на конверсии ДБТ, но, с другой стороны, ускоряет разложение пероксида водорода, поэтому повышение температуры выше 50°C нецелесообразно. Наибольшая конверсия по ДБТ наблюдается при 50°C и достигает 99%.

Как и в случае с указанными выше жидкофазными катализаторами, увеличение количества пероксида водорода приводит к монотонному повышению конверсии ДБТ (рис. 3.82). Следует отметить, что оптимальным с точки зрения расхода окислителя соотношением пероксид водорода: сера является 4:1 с конверсией по ДБТ, равной 88%, дальнейшее повышение количества окислителя приводит лишь к незначительному увеличению конверсии.

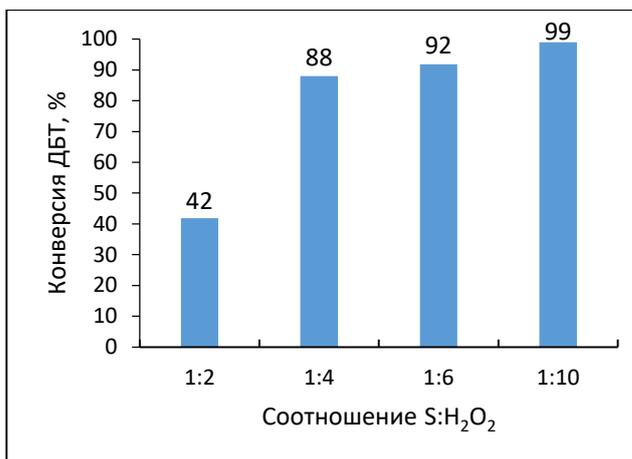


Рисунок 3.82. Влияние количества окислителя на конверсию ДБТ в присутствии N-2. Условия окисления: Mo:S=1:2,5, 50°C, 30 мин, 1,5 мл CH₃CN

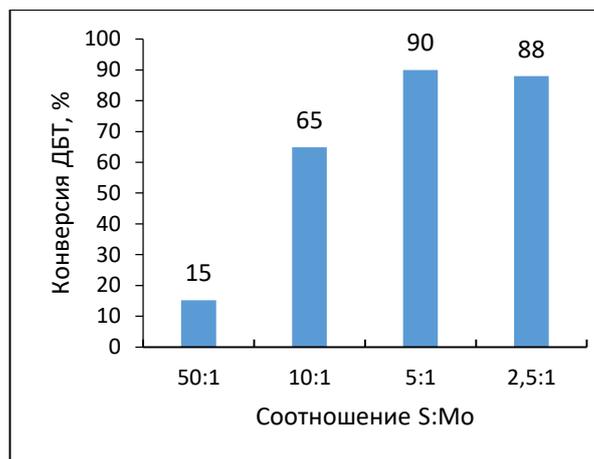


Рисунок 3.83. Зависимость количества катализатора на конверсию ДБТ в присутствии N-3. Условия окисления: H₂O₂:S=4:1, 50°C, 30 мин, 1,5 мл CH₃CN.

Варьирование дозировки катализатора N-2 (рис. 3.83) показывает, что увеличение массы катализатора способствует росту конверсии ДБТ. Введение в каталитическую систему катализатора в мольном соотношении молибден:сера 1:50 приводит к снижению скорости реакции окисления, и позволяет достичь 15% удаления ДБТ в течение 30 мин. В данном случае также необходимо отметить, что при варьировании дозировки катализатора наблюдается экстремум конверсии ДБТ, незначительное снижение конверсии субстрата при увеличении количества катализатора с мольного соотношения S:Mo 5:1 до 2,5:1 может быть следствием возрастания скорости разложения пероксида водорода в избытке катализатора и нецелевым расходом окислителя.

Из использованных в качестве субстратов окисления бензотиофена, дибензотиофена и 4-метилдибензотиофена наименьшую активность проявляет бензотиофен, что хорошо согласуется с литературными данными по окислению этих соединений в других окислительных системах.

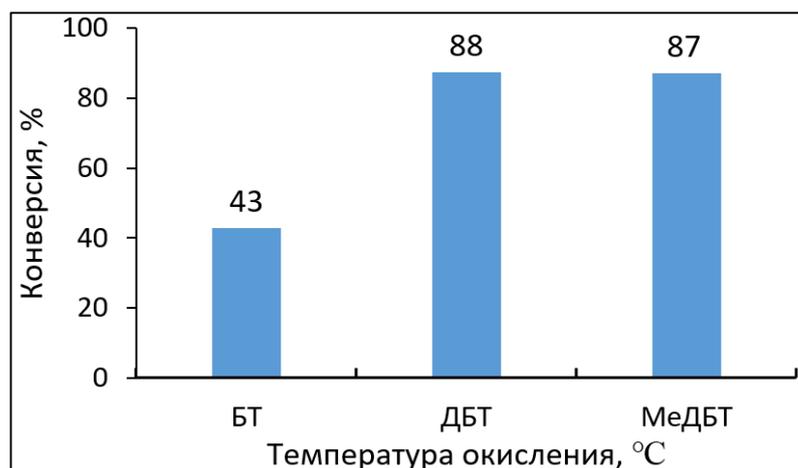


Рисунок 3.84. Окисление различных серосодержащих соединений. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=4:1$, $\text{Mo}:\text{S}=1:5$, 50°C , 30 мин, 0,5 мл CH_3CN

Таким образом, применение комбинированного катализатора, содержащего в катионе фрагмент никотиновой кислоты, а в анионе молибден, позволяет улучшить результаты и достигать исчерпывающего окисления субстрата в существенно более мягких условиях, при пониженной температуре 50°C и уменьшенном времени реакции – 30 мин в сравнении с катализаторами, содержащими только один тип активных центров.

3.1.3.1.3 Сравнение комбинированных катализаторов на основе ионных жидкостей с Бренстедовскими кислотными центрами

Природа катиона и его кислотные свойства оказывают значительное влияние на активность получаемого катализатора, и, как следствие, на конверсию серосодержащих субстратов. Для определения роли катиона в работе проводили синтез ионных жидкостей, содержащих катионы пиридиния, в которых карбоксильная группа как непосредственно связана с ароматическим кольцом, так и через метиленовые фрагменты[185], а варьирование длины углеводородного заместителя позволило изучить роль гидрофобности ионной жидкости в процессе окисления. В качестве аниона использовали остаток фосфорномолибденовой кислоты, хорошо зарекомендовавшей себя в качестве катализатора окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода.

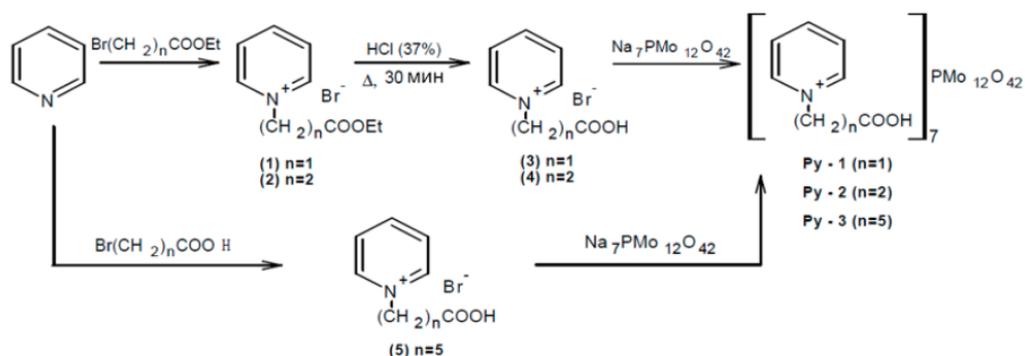


Рисунок 3.85. Схема синтеза ионных жидкостей из пиридина

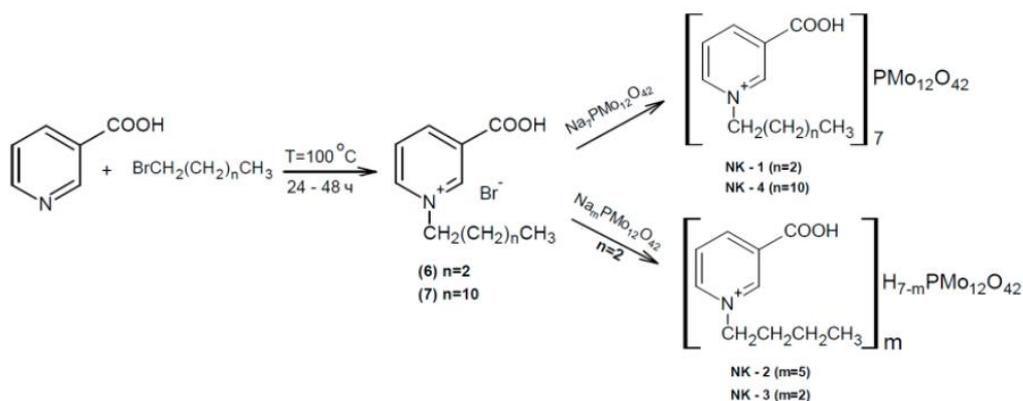


Рисунок 3.86. Схема синтеза ионных жидкостей из никотиновой кислоты

Синтез целевых ионных жидкостей проводили из пиридина (рис. 3.85) или никотиновой кислоты (3.86). Для этого пиридин предварительно алкилировали бромзамещенным сложным эфиром, который далее гидролизовали и вводили в анионный обмен. Так были получены катализаторы Py-1,2,3, в которых карбоксильная группа находится на различном удалении от ароматического кольца. В случае с никотиновой кислотой на первом этапе проводили кватернизацию алкилбромидом с последующим анионным обменом и получением катализаторов NK-1 – NK-4. В указанных катализаторах кислотные свойства схожи, так как карбоксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом. Отличие в катализаторах NK-1 и NK-4 обусловлено различной длиной углеводородного заместителя у атома азота, что обеспечивает получение ионных жидкостей с различными гидрофобными свойствами: чем длиннее углеводородный радикал, тем большими гидрофобными свойствами обладает катализатор. Катализаторы NK-2, NK-3 получены при недостатке ионной жидкости и

являются продуктами неполного замещения водорода в фосфорномолибденовой кислоте. Состав и строение синтезированных катализаторов подтверждены комплексом физико-химических методов: спектроскопией ЯМР, ИК-спектроскопией и элементным анализом. Согласно результатам элементного анализа, содержание молибдена и фосфора хорошо согласуется с расчетными значениями (табл. 3.16).

Таблица 3.16. Содержание молибдена и фосфора в ионных жидкостях по данным элементного анализа

Ионная жидкость	Обозначение	Расчетные значения, % масс.		Фактические значения, % масс.	
		<i>Mo</i>	<i>P</i>	<i>Mo</i> ±значения ошибки	<i>P</i> ±значения ошибки
(NKBu) ₇ PMo ₁₂ O ₄₂	NK – 1	36,98	0,99	37,44±0,31	1,29±0,1
(NKBu) ₅ H ₂ PMo ₁₂ O ₄₂	NK – 2	41,81	1,12	41,48±0,3	1,45±0,11
(NKBu) ₂ H ₅ PMo ₁₂ O ₄₂	NK – 3	52,01	1,40	51,04±0,27	1,54±0,13
(NKC ₁₂) ₇ PMo ₁₂ O ₄₂	NK – 4	29,55	0,81	27,61±0,3	1,24±0,08
(PyAc) ₇ PMo ₁₂ O ₄₂	Py – 1	40,84	1,10	40,64±0,31	1,27±0,11
(PyPr) ₇ PMo ₁₂ O ₄₂	Py – 2	39,47	1,06	37,57±0,31	1,20±0,09
(PyHex) ₇ PMo ₁₂ O ₄₂	Py – 3	35,85	0,96	37,40±0,31	1,08±0,1

Межмолекулярное электронное взаимодействие между анионами гетерополикислот и катионами ИЖ иллюстрируется ИК-спектрами, приведенными на рис. 3.87 и 3.88. Спектр аниона [PMo₁₂O₄₂]⁷⁻ содержит четыре характерных пика при 1058, 952, 875 и 798 см⁻¹, соответствующих связям PO, M=O_a, Mo-O_b-Mo и Mo-O_c-Mo (где O_a - концевой кислород, O_b - мостиковый кислород между общими углами октаэдра, O_c - мостиковый кислород между ребрами – октаэдрический) для катализаторов на основе никотиновой кислоты (рис. 3.87) и характерные пики при 1060, 956, 877 и 787 см⁻¹ для катализаторов на основе пиридина (рис. 3.88). Наличие четырех характерных пиков поглощения свидетельствует о том, что полученный гетерополикислотный анион на основе ИЖ сохраняет структуру типа Кеггина [269]. В спектрах присутствуют характерные пики поглощения карбоксильной группы этих ИЖ при 1725 и 1697 см⁻¹ соответственно. Область 2800-3000 см⁻¹ связана с валентным колебанием насыщенной связи CH в NK-4 (рис. 3.87, г).

Эти результаты свидетельствуют об образовании катализатора, содержащего катион пиридиния и анион гетерополикислоты.

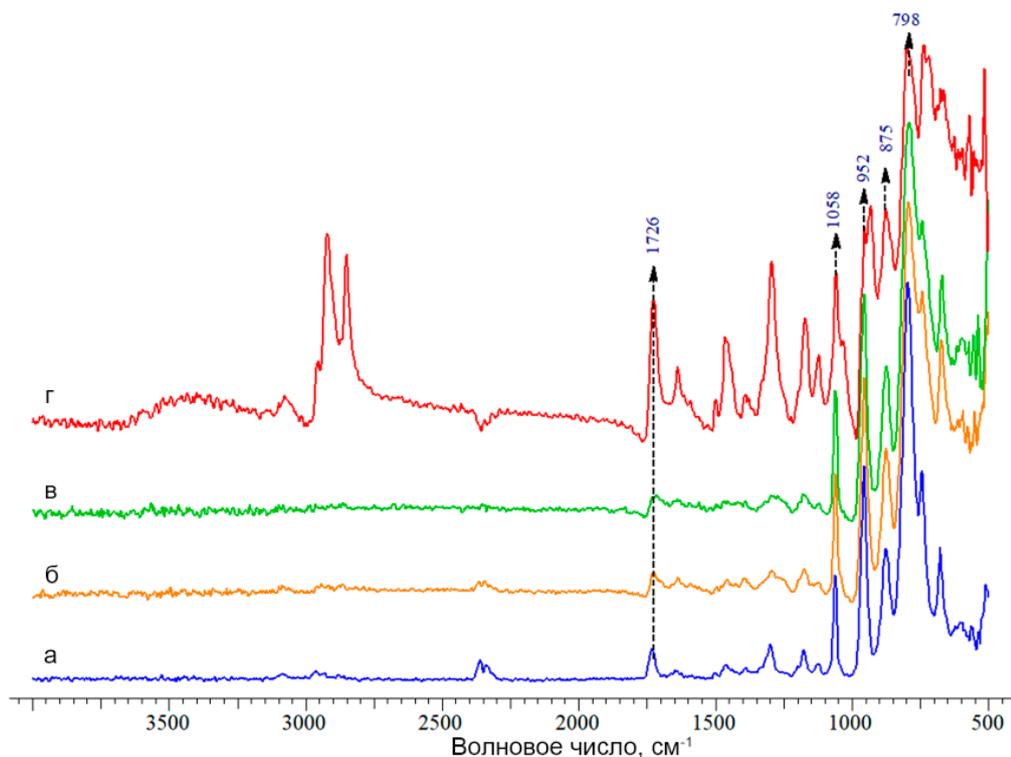


Рисунок 3.87. ИК-спектры катализаторов: (а) НК-1, (б) НК-2, (в) НК-3, (г) НК-4

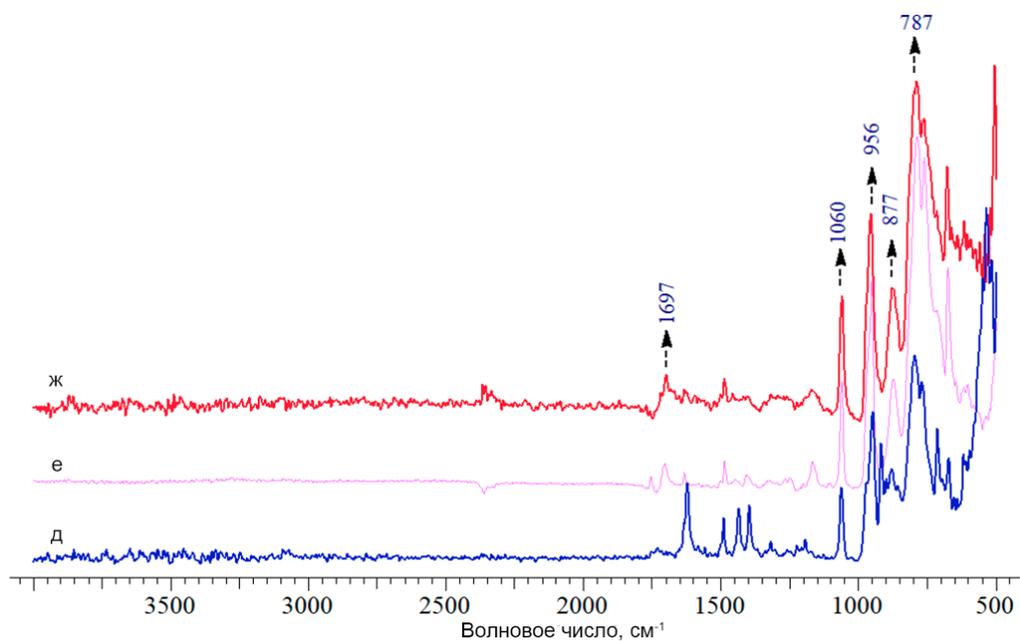


Рисунок 3.88. ИК-спектры катализаторов: (д) Py-1, (е) Py-2, (ж) Py-3

Сравнительную оценку активности синтезированных катализаторов проводили в процессе окисления модельной смеси на основе дибензотиофена (рис. 3.89).

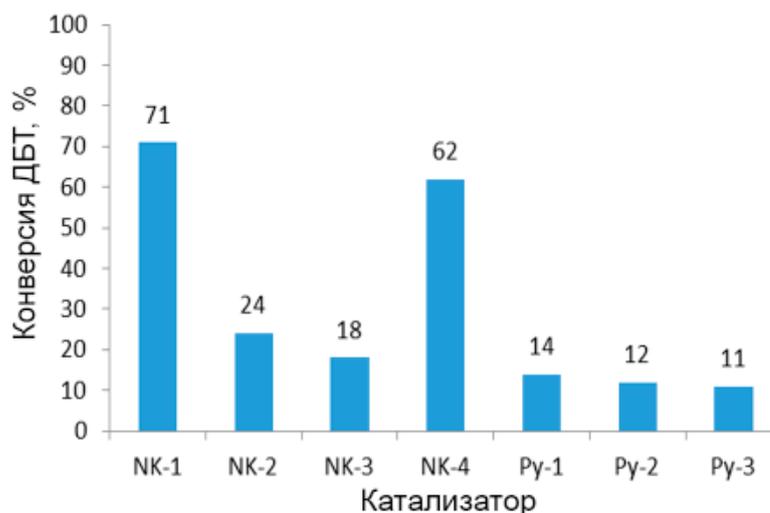


Рисунок 3.89. Сравнение активности катализаторов. Условия реакции: исходное содержание серы 500 ppm, 5 мл модельной смеси, мольное соотношение H_2O_2 : S 4:1, мольное соотношение сера : молибден 8:1, 1 мл CH_3CN , 50°C , 1 ч.

Среди фосфомолибденсодержащих ионных жидкостей более активными катализаторами оказались NK-1 и NK-4 (рис. 3.89). Полученные результаты показывают, что конверсия дибензотиофена увеличивается с увеличением кислотности катиона ($\text{NK-1} > \text{Py-1} > \text{Py-2} > \text{Py-3}$). Увеличение степени замещения водорода в фосфомолибденовой кислоте на катион пиридиния также приводит к более высокой конверсии ДБТ ($\text{NK-1} > \text{NK-2} > \text{NK-3}$). Этот факт может быть связан с каталитической активностью карбоксильной группы при образовании соответствующих надкислот: чем больше содержание катиона, тем больше карбоксильных групп содержит катализатор, тем большую активность он проявляет. Многофункциональность комбинированного катализатора объясняется тем, что используемый катализатор сочетает в себе несколько функций, таких как:

- образование пероксокомплексов анионом, которые предназначены для окисления сероорганических соединений;
- образование соответствующей надкислоты, также способной окислять сероорганические соединения;
- катион, играющий роль межфазного переносчика за счет способности регулировать гидрофобные свойства за счет изменения длины алкильной цепи.

Исследование влияния количества катализатора показывает, что более высокое содержание НК-1 приводит к увеличению конверсии ДБТ, достигающей 98% при мольном соотношении S/Mo = 3:1 (рис. 3.90). Катализатор НК-4 работает даже при очень малом мольном отношении S/Mo = 100:1. Это можно объяснить хорошей поверхностной активностью НК-4, поэтому все добавляемое количество катализатора концентрируется на границе раздела фаз. Увеличение количества НК-4 в 20 раз не приводит к значительному увеличению конверсии ДБТ, что может быть связано как с разложением пероксида водорода, так и с экранированием границы раздела фаз длинными алкильными заместителями.

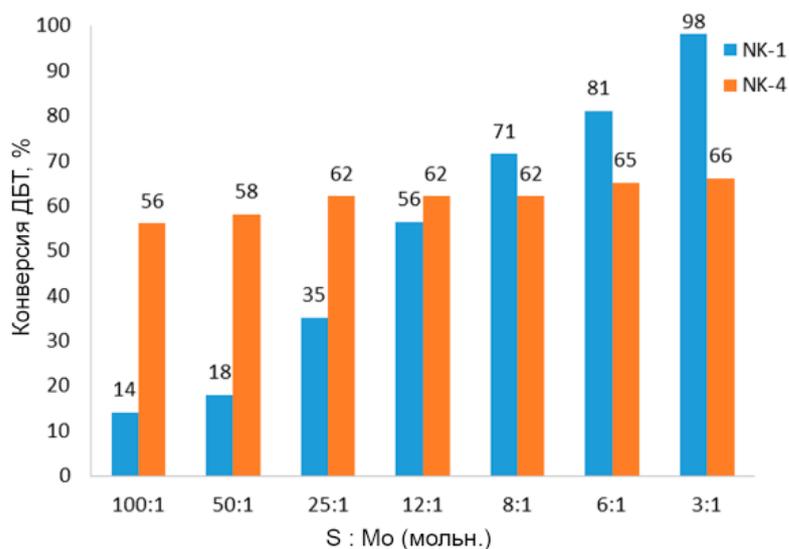


Рисунок 3.90. Влияние количеств НК-1 и НК-4 на конверсию дибензотиофена (ДБТ). Условия реакции: исходное содержание серы 500 ppm, 5 мл модельная смесь, мольное соотношение $H_2O_2 : S = 4:1$, 1 мл CH_3CN , 50 °C, 1 ч.

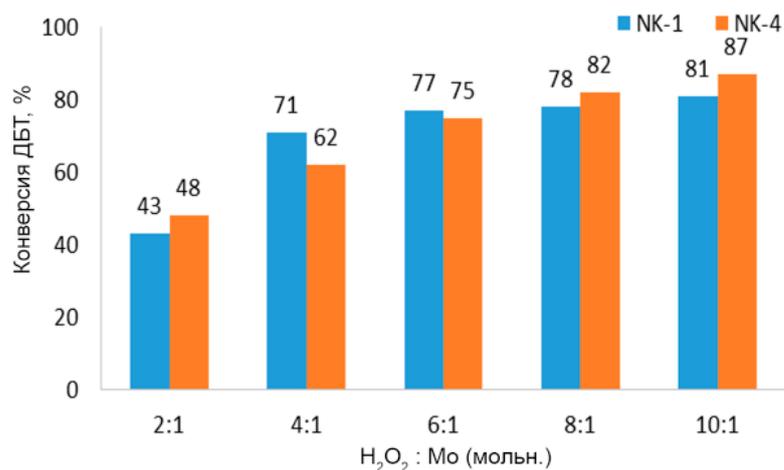


Рисунок 3.91. Влияние количества пероксида водорода на конверсию ДБТ. Условия реакции: общая сера 500 ppm, 5 мл модельная смесь, мольное соотношение S:Mo 8:1, 1 мл CH₃CN, 50 °C, 1 час

Для обоих катализаторов при увеличении количества окислителя происходит монотонное увеличение конверсии ДБТ(рис. 3.91), что является характерным для жидкофазных катализаторов.

Варьирование количества ацетонитрила показывает, что NK-1 чувствителен к присутствию ацетонитрила, играющего роль экстрагента и растворителя как для катализатора, так и для окислителя. NK-4, обладая лучшими липофильными свойствами, менее чувствителен к присутствию растворителя (рис. 3.92), что может быть связано с частичным растворением катализатора в модельной смеси.

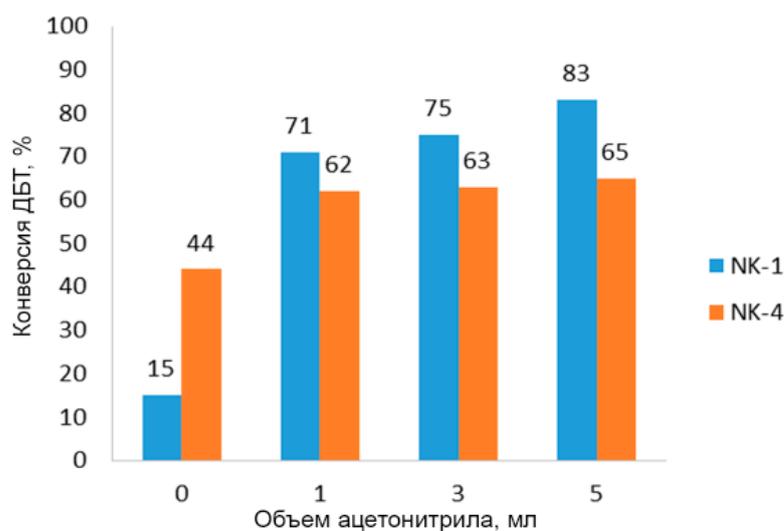


Рисунок 3.92. Влияние количества ацетонитрила на конверсию ДБТ. Условия реакции: исходное содержание серы 500 ppm, 5 мл модельная смесь, мольное соотношение H₂O₂ :S 4:1, мольное соотношение S:Mo 8:1, 50 °C, 1 час.

Варьирование температуры реакции проводили при двух дозировках пероксида водорода (мольное соотношение окислитель : сера 4:1 и 10:1) для понимания возможного разложения окислителя (рис. 3.93).

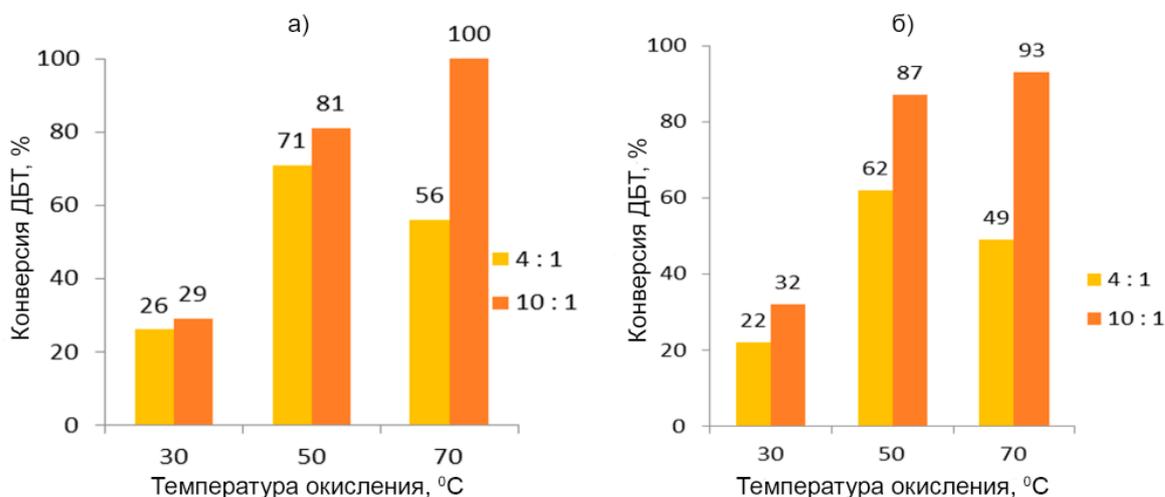


Рисунок 3.93. Влияние температуры на конверсию ДБТ в присутствии катализатора НК-1 (а) и катализатора НК-4 (б). Условия реакции: исходное содержание серы 500 ppm, 5 мл модельная смесь, мольное соотношение S:Mo 8:1, мольное соотношение H₂O₂:S 4:1, 1 мл CH₃CN, 1ч.

Полное окисление ДБТ может быть достигнуто при использовании катализатора НК-1 при 70°C и мольном соотношении окислитель : сера 10:1. При использовании четырехкратного избытка окислителя для НК-1 и НК-4 повышение температуры от 50 до 70°C приводит к снижению конверсии ДБТ, что, вероятно, свидетельствует о разложении пероксида водорода при более высокой температуре в присутствии указанных катализаторов. В то же время увеличение количества окислителя позволяет получить высокую конверсию субстрата при 70°C (100 % для катализатора НК-1 и 93 % для НК-4), позволяя таким образом минимизировать эффект от потерь окислителя за счет разложения.

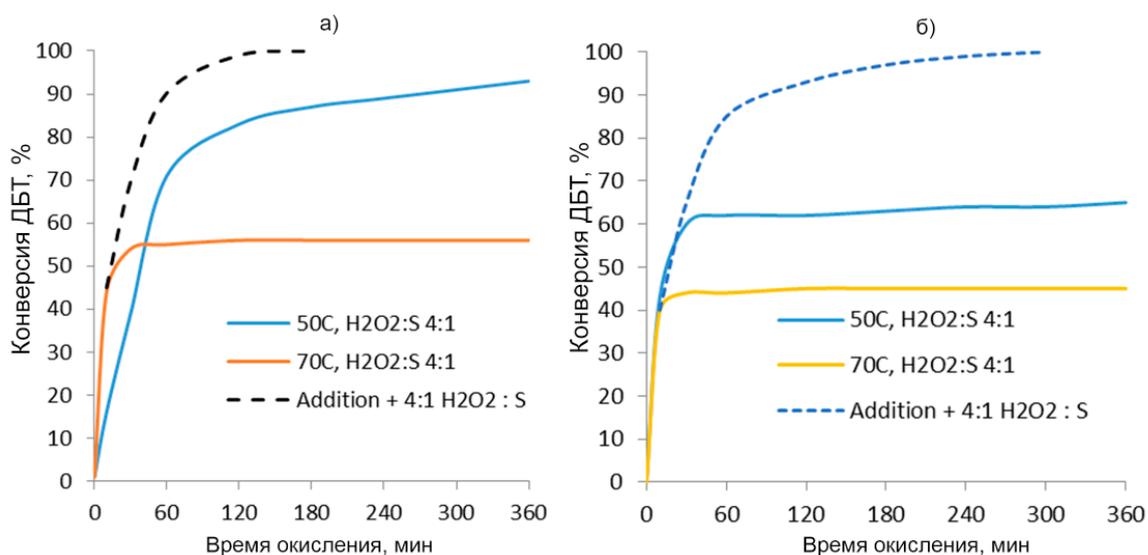


Рисунок 3.94. Влияние продолжительности окисления на конверсию ДБТ в присутствии катализатора НК-1 (а) и катализатора НК-4 (б). Условия реакции: исходное содержание серы 500 ppm, 5 мл модельная смесь, катализатор НК-1, мольное соотношение $H_2O_2 : S$ 4:1 (10:1), мольное соотношение S:Mo 8:1, 1 мл CH_3CN

Полученные результаты по зависимости конверсии ДБТ от времени (рис. 3.94) подтверждают, что катализатор играет существенную роль в разложении пероксида водорода при температуре $70^\circ C$. Для обоих катализаторов соответствующие кинетические кривые выходят на плато через 10 минут реакции, а дополнительная дозировка окислителя позволяет продолжить реакцию окисления и получить конверсию ДБТ более 90%. Разложение пероксида водорода происходит с более высокой скоростью для катализатора НК-4, что не позволяет достичь 100% конверсии даже при добавлении дополнительного количества окислителя, а для катализатора НК-4 кинетическая кривая выходит на плато даже при температуре $50^\circ C$, тогда как в присутствии НК-1 при данной температуре ДБТ продолжает окисляться в течение всего времени реакции. Таким образом, несмотря на то, что катализатор НК-4 выходит на плато быстрее, чем НК-1, из-за лучших гидрофобных свойств для полного окисления ДБТ предпочтительнее использовать НК-1. То есть, повышение гидрофобных свойств катализатора ускоряет не только окисление целевого субстрата, но и процесс разложения пероксида водорода.

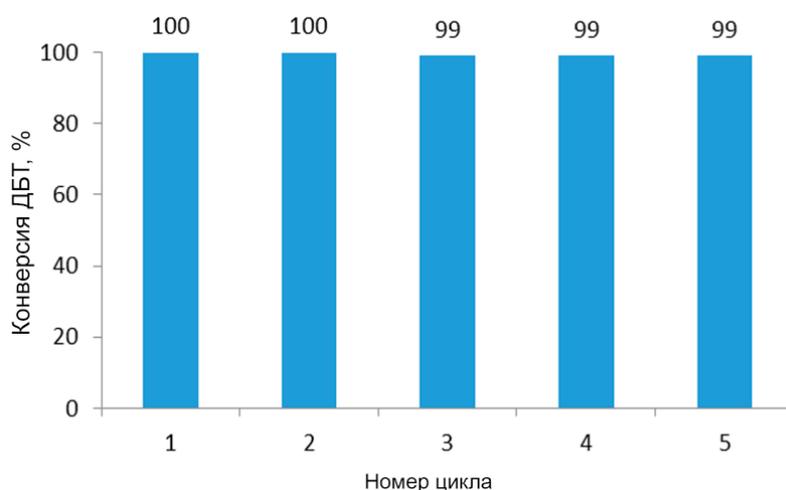


Рисунок 3.95. Опыты с повторным использованием катализатора НК-1. Условия реакции: исходное содержание серы 500 ppm, 5 мл модельной смеси, мольное соотношение H_2O_2 :S 10:1, мольное соотношение S:Mo 8:1, 1 мл CH_3CN , 70 °С, 1 ч.

По окончании реакции катализатор НК-1 отделяли центрифугированием и использовали для окисления новой порции модельной смеси, катализатор сохраняет свою активность даже после 5 циклов (рис. 3.95).

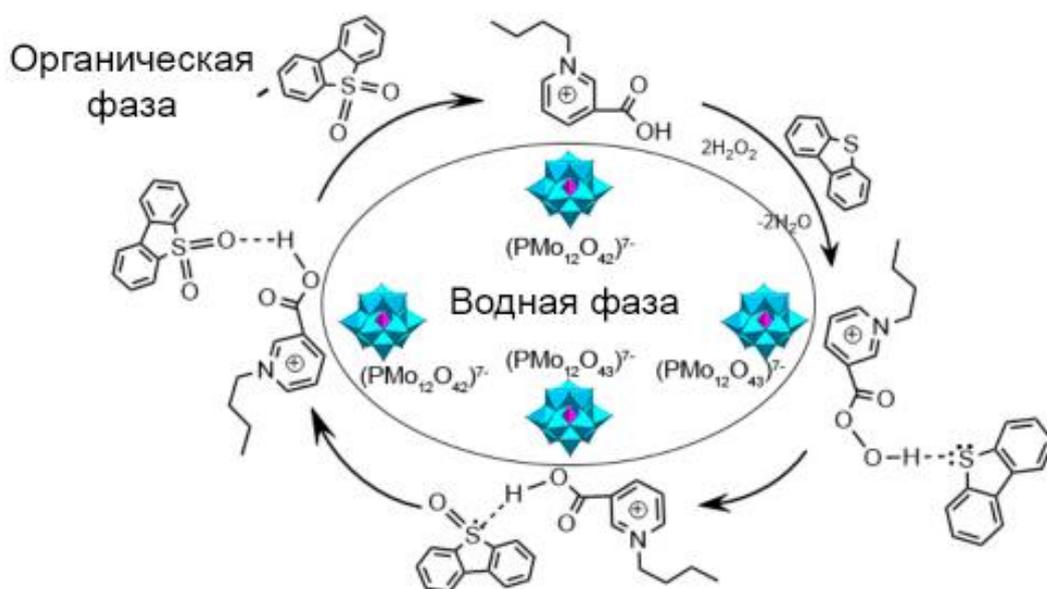


Рисунок 3.96. Предполагаемая схема окисления дибензотиофена

На основании полученных результатов предложена возможная схема окисления дибензотиофена в присутствии синтезированных катализаторов (рис. 3.96). На первом этапе происходит образование надкислоты, которое может катализироваться пероксокомплексами, образующимися из фосфорномолибденовой кислоты в присутствии пероксида водорода. Серосодержащие соединения концентрируются на границе раздела фаз за счет координации с карбоксильной группой катиона, после чего происходит

окисление сначала до сульфоксида, потом до сульфона. Учитывая, что фосфорномолибденовая кислота хуже растворима в органической фазе по сравнению с катионом, а также сильное влияние степени замещения водорода на катион пиридиния на конверсию ДБТ можно предположить, что основную роль играют именно надкислоты, образующиеся под действием пероксокомплексов. Как было показано выше, ионная жидкость на основе никотиновой кислоты с хлорид-анионом проявляет слабую активность, что свидетельствует о важной роли пероксокомплексов в образовании надкислоты. Таким образом, именно комбинированный подход позволяет получить наиболее активный катализатор.

Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод, что кислотность карбоксильной группы и количество карбоксильных групп в катализаторе оказывает значительное влияние на его активность. Варьирование длины углеводородного заместителя показывает, что гидрофобные свойства катализатора влияют на скорость окисления, при их изменении возможен рост скорости разложения пероксида водорода, что следует учитывать при подборе состава катализатора и условий проведения окисления серосодержащих субстратов.

3.1.3.2 Гетерогенные комбинированные каталитические системы

Гетерогенные катализаторы целесообразно использовать в процессе окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций. Среди ключевых преимуществ таких катализаторов следует выделить простоту отделения продуктов реакции и регенерации, длительный срок службы, а также более простое аппаратное оформление.

Подходы к получению комбинированных каталитических систем, в которых катион содержит Бренстедовский кислотный центр, а анион – остаток гептамолибдата, молибдата или фосфорномолибденовой кислоты, были использованы при синтезе гетерогенных комбинированных катализаторов окисления серосодержащих соединений. Такой подход позволит сочетать в получаемом катализаторе высокую активность с длительным сроком службы

за счет простоты отделения от реакционной смеси и многократной регенерации.

Новизна предлагаемого подхода заключается в том, что синтезированные в работе ионные жидкости предполагается иммобилизовать на поверхности носителей с развитой поверхностью, таких как МСМ-41 и SBA-15. Важно отметить, что иммобилизация проводилась как пропиткой, так и химическим связыванием ионной жидкости с поверхностью носителя за счет ковалентной связи. Такой подход позволяет не только получить активный катализатор с размерами пор, достаточными для диффузии сероорганических субстратов, но и позволяет сделать вывод о влиянии способа иммобилизации на ресурс работы катализатора. В литературе, как правило, используют иммобилизованные ионные жидкости, которые получают методом пропитки, что в свою очередь оставляет открытым вопрос о ресурсе работы такого катализатора после регенерации и проблемах, связанных с вымыванием активной части катализатора [225,270]. Сравнение катализаторов, где иммобилизация проведена с использованием разных методик, проведено впервые в данной работе для указанных каталитических систем.

3.1.3.2.1 Каталитические системы, содержащие карбоксильную группу

Катализаторы на основе МСМ-41. В настоящем разделе проведен синтез и исследование активности иммобилизованной на поверхность МСМ-41 ионной жидкости, содержащей в катионе фрагмент никотиновой кислоты, в присутствии которой ранее были получены наилучшие результаты [191]. Синтез гетерогенного катализатора проводили с использованием двух различных методик: пропиткой и иммобилизацией с предварительной химической пришивкой фрагмента никотиновой кислоты к поверхности носителя.

Из полученного носителя МСМ-41 синтезировали три типа катализаторов. Первый НРМо/МСМ-41 получали методом пропитки из раствора фосфорномолибденовой кислоты и использовали в качестве катализатора сравнения. Второй НРМо-НК/МСМ-41 получали методом

суспензионной пропитки, для чего предварительно из этилового эфира никотиновой кислоты получали продукт кватернизации с бутилбромидом, который далее обрабатывали соляной кислотой с получением ионной жидкости 2, содержащей фрагмент свободной никотиновой кислоты (рис. 3.97).

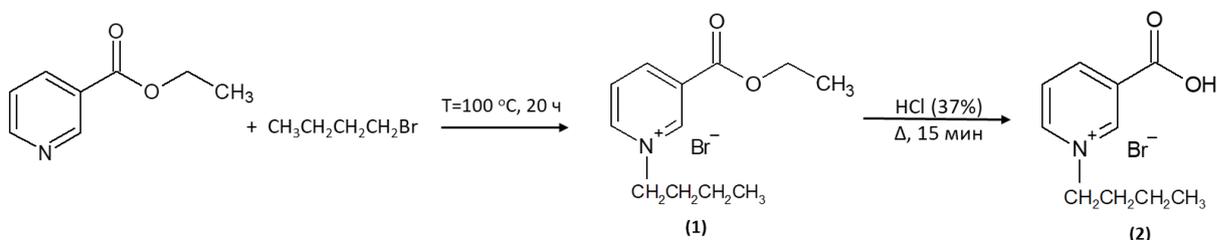


Рисунок 3.97. Синтез ионной жидкости, содержащей фрагмент никотиновой кислоты

Полученную ионную жидкость 2 использовали для пропитки носителя МСМ-41, после чего на втором этапе наносили фосформолибденовую кислоту с получением целевого катализатора НРМо-НК/МСМ-41 (рис. 3.98).

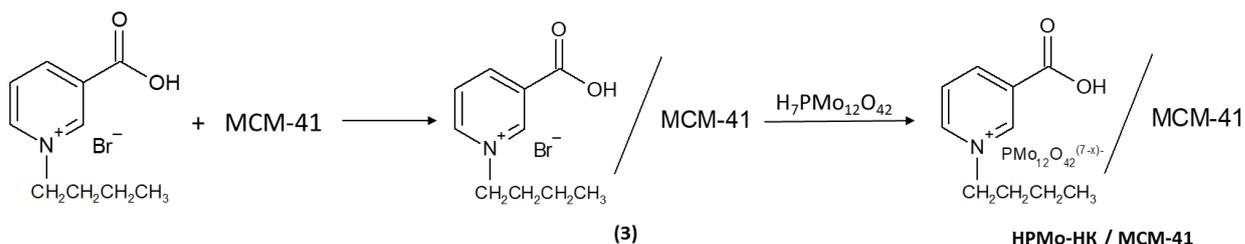


Рисунок 3.98. Схема синтеза катализатора НРМо-НК/МСМ-41

Третий тип катализатора, в котором фрагмент никотиновой кислоты связан с поверхностью носителя за счет образования ковалентной связи, синтезировали согласно схеме, приведенной на рис. 3.99. На первой стадии поверхность МСМ-41 модифицировали триэтоксихлорпропилсиланом, далее проводили кватернизацию никотиновой кислоты, после чего анионы хлора замещали на остаток фосформолибденовой кислоты с получением третьего типа катализатора НРМо-НК-МСМ-41. Предполагается, что химическая прививка ионной жидкости позволит минимизировать вымывание активной фазы катализатора, так как катион связан с поверхностью прочной ковалентной связью, а анион за счет электростатического взаимодействия.

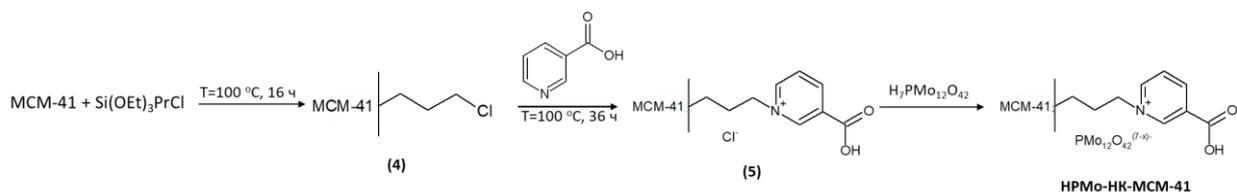


Рисунок 3.99. Схема синтеза катализатора HPMo-NK-MCM-41

Текстульные свойства полученных катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 3.100, табл. 3.17).

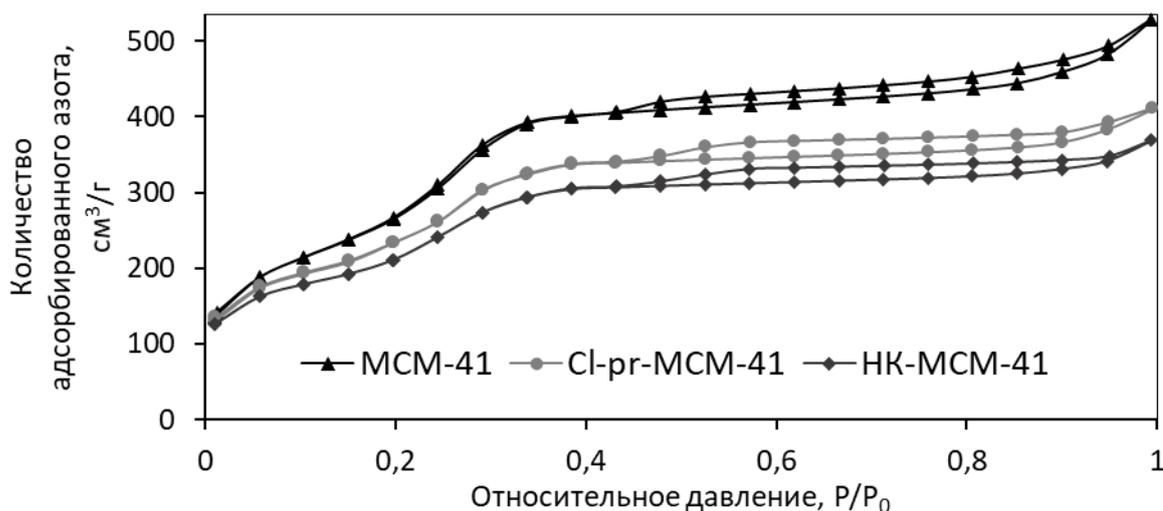


Рисунок 3.100. Изотермы адсорбции/десорбции азота для синтезированных носителей

Изотермы носителей относятся к IV типу с выраженной петлей гистерезиса и капиллярной конденсацией в диапазоне парциальных давлений между 0.4 и 0.8, что указывает на существование мезопористого каркаса.

Таблица 3.17. Структурные характеристики полученных носителей и катализаторов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å
MCM-41	854	0.69	26
HPMo/MCM-41	642	0.45	23
HPMo-NK/MCM-41	604	0.43	23
Cl-pr-MCM-41	826	0.51	25
NK-MCM-41	782	0.49	24
HPMo-NK-MCM-41	620	0.44	22

Модификация носителей вне зависимости от способа ведет к уменьшению объема и диаметра пор (табл.3.17), что свидетельствует о нанесении фосфорномолибденовой кислоты в поры носителя.

Полноту пришивки никотиновой кислоты к поверхности носителя определяли элементным анализом и кислотно-основным титрованием

карбоксильных групп. Согласно полученным данным (табл. 3.18) реакция кватернизации прошла на 95%.

Таблица 3.18. Данные CHN анализа и кислотного титрования носителя НК-МСМ-41

Образец	Теоретическое количество, % масс.			Экспериментальное количество, % масс.			мг КОН/ г катализатора
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	
Cl-pr-МСМ-41	0.03	0.006	-	0.03	0.01	-	-
НК-МСМ-41	9.0	0.6	1.1	8.53	0.57	1.04	49.6

По данным элементного анализа (табл. 3.19) при синтезе катализатора методом пропитки фактическое содержание молибдена незначительно отличается от расчетной величины (0.2%), в то время как после реакции анионного обмена содержание молибдена ниже расчетной величины на 1%, что свидетельствует о неполном протекании реакции ионного обмена и подтверждается наличием хлора в катализаторе НРМо-НК-МСМ-41.

Таблица 3.19. Элементный анализ синтезированных катализаторов

Образец	Теоретическое количество, % масс.			Экспериментальное количество, % масс.		
	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>Mo</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>Mo</i>
НРМо/МСМ-41	0.12	-	5.0	0.11	-	4.8
НРМо-НК/МСМ-41	0.12	-	5.0	0.11	-	4.7
Cl-pr-МСМ-41	-	0.03	-	-	0.03	-
НРМо-НК-МСМ-41	0.12	-	5.0	0.09	0.003	4.0

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, во всех полученных катализаторах сохраняется упорядоченная структура гексагональных пор и параллельных каналов, характерная для носителя МСМС-41 (рис. 3.101).

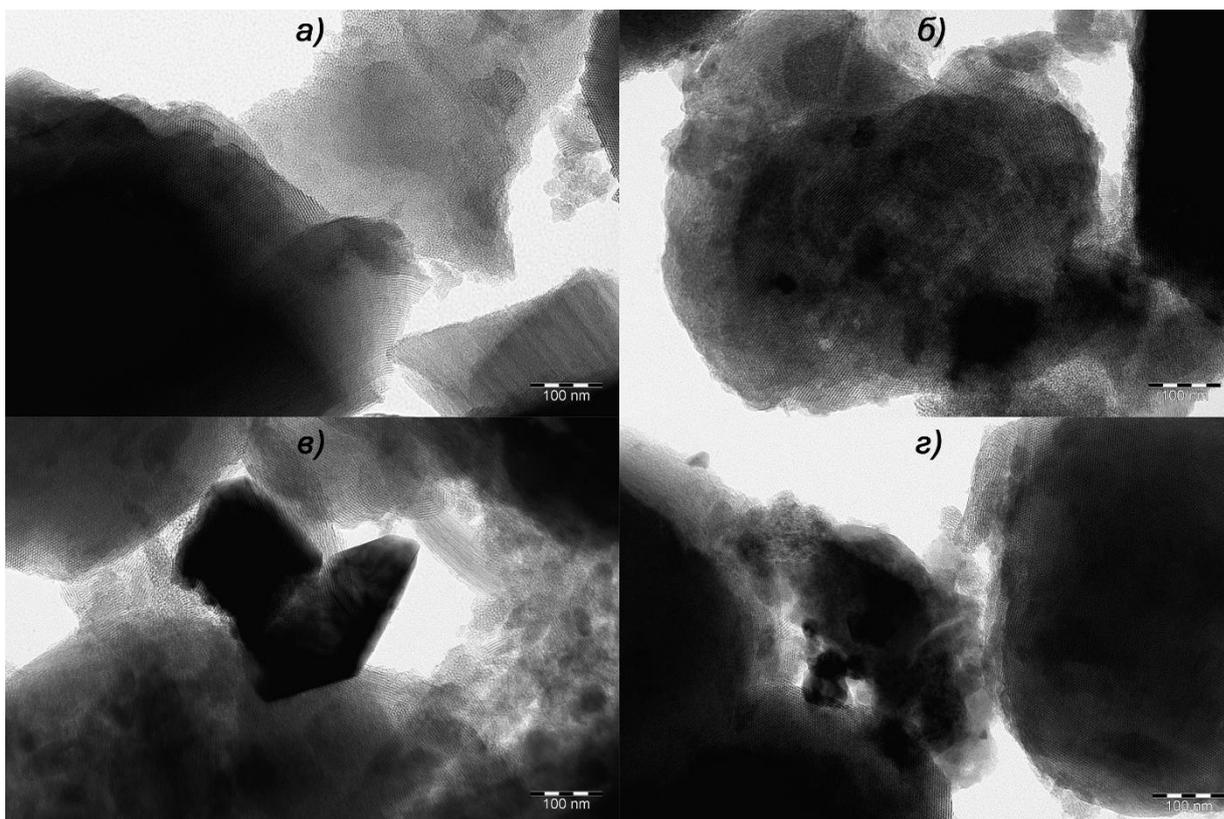


Рисунок 3.101. ПЭМ-микрофотографии синтезированных материалов: а) МСМ-41; б) НРМо/МСМ-41; в) НРМо-НК/МСМ-41; г) НРМо-НК-МСМ-41

Результаты окисления модельной смеси дибензотиофена в присутствии синтезированных катализаторов и промежуточных соединений приведены на рис. 3.102. В присутствии МСМ-41 конверсия ДБТ составляет менее 10%, что является следствием адсорбции субстрата в порах носителя. В присутствии привитой никотиновой кислоты (НК-МСМ) конверсия ДБТ превышает 20%, что может быть связано с наличием карбоксильной группы, способной образовывать в присутствии пероксида водорода активную надкислоту. Катализатор сравнения НРМо/МСМ-41 позволяет в указанных условиях достигать конверсии порядка 80%. Добавление в структуру катализатора фрагмента никотиновой кислоты (НРМо-НК/МСМ-41 и НРМо-НК-МСМ-41) позволяет повысить его активность и полностью окислить ДБТ в указанных условиях, вне зависимости от способа синтеза. Исследование закономерностей окисления субстрата проводили в присутствии этих двух катализаторов.

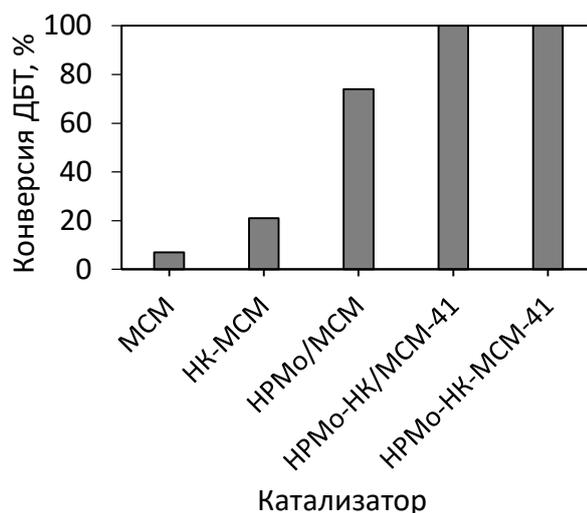


Рисунок 3.102. Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: 30 мин, мольное соотношение пероксид водорода : ДБТ 6:1, массовая доля катализатора 0,5%, 80°C

Повышение температуры ведет к увеличению конверсии ДБТ для обоих катализаторов (рис. 3.103). Следует отметить, что в исследуемом диапазоне температур катализатор HPMo-HK/MCM-41, полученный методом суспензионной пропитки, показывает несколько лучшие результаты по сравнению с HPMo-HK-MCM-41, полученным путем химической иммобилизации, что может быть связано с большим содержанием молибдена в образце катализатора, полученного методом пропитки.

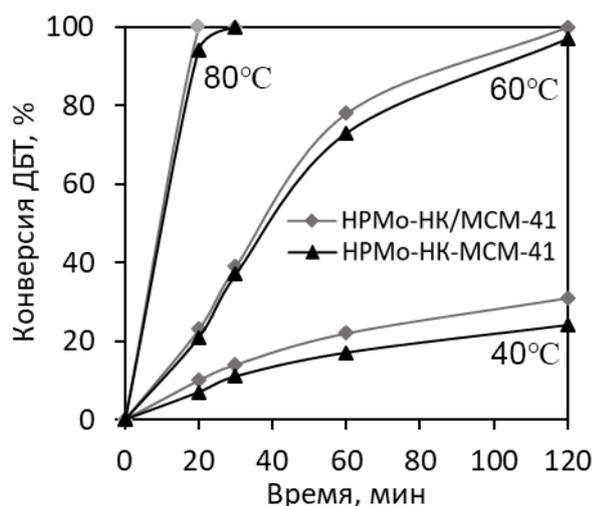


Рисунок 3.103. Зависимость конверсии ДБТ от времени при различной температуре. Условия окисления: мольное соотношение пероксид водорода : ДБТ 6:1, массовая доля катализатора 0,5%; Mo:S (мольн.) = 1:6.25

Увеличение количества окислителя ведет к синхронному увеличению конверсии ДБТ. Следует отметить, что исследуемые комбинированные

каталитические системы менее чувствительны к водной фазе и экстремума в значениях конверсии ДБТ при варьировании количества пероксида водорода не наблюдается (рис. 3.104).

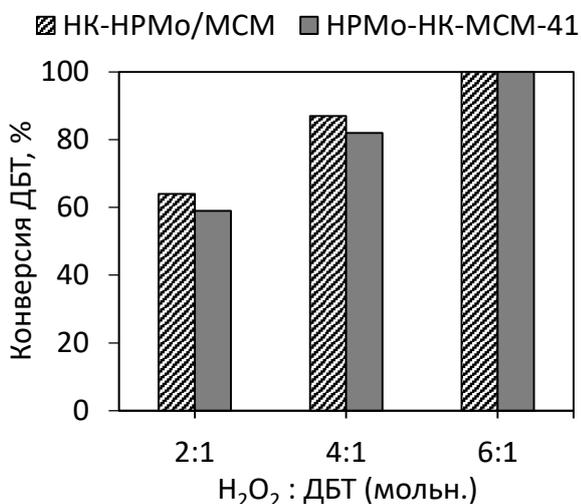


Рисунок 3.104. Зависимость конверсии ДБТ от количества пероксида водорода. Условия окисления: 30 мин, массовая доля катализатора 0,5%, 80°C.

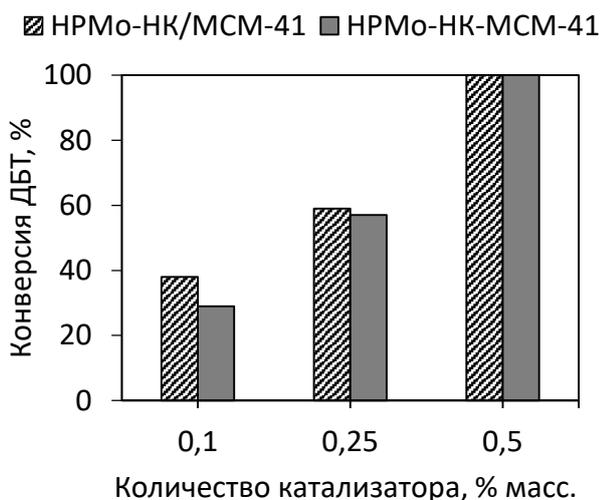


Рисунок 3.105. Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления: 30 мин, мольное соотношение пероксид водорода : ДБТ 6:1, 80°C

Снижение дозировки катализатора до 0.1% ведет к снижению конверсии дибензотиофена (рис. 3.105), что связано со снижением на поверхности катализатора концентрации активных пероксокомплексов и надкислоты. Интересно отметить, что при снижении дозировки разница в конверсии ДБТ в присутствии обоих катализаторов увеличивается, что также является следствием разницы в содержании молибдена в двух системах: чем больше

содержание молибдена в катализаторе, тем менее чувствительна реакция к уменьшению количества катализатора.

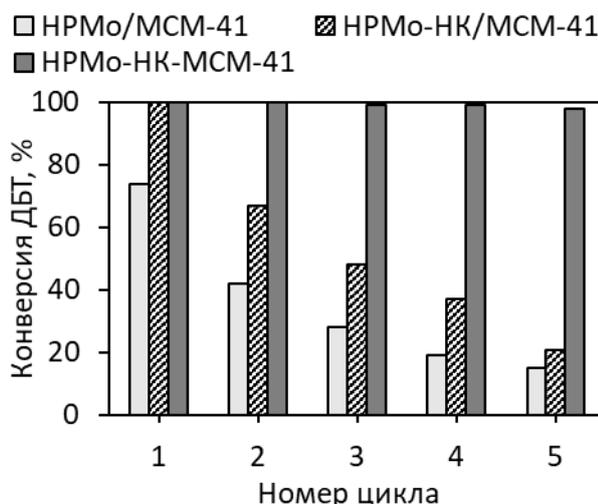


Рисунок 3.106. Влияние количества повторных циклов окисления на активность катализаторов. Условия окисления: 30 мин, мольное соотношение пероксид водорода : ДБТ 6:1, массовая доля катализатора 0,5%, 80°C

Для исследования возможности многократного использования, синтезированные катализаторы после окисления промывали ацетоном для удаления адсорбированных сульфонов, высушивали на ротационном испарителе и использовали для окисления свежей порции модельной смеси (рис. 3.106). Катализаторы, полученные методом пропитки (HPMo/MCM-41 и HPMo-NK/MCM-41) значительно теряют активность уже после первого цикла окисления-регенерации, тогда как катализатор, полученный химической иммобилизацией сохраняет свою активность в течение 5 циклов. Таким образом, химическая прививка ионной жидкости позволяет получить активный и стабильный катализатор, который можно использовать в течение не менее пяти циклов окисления-регенерации.

Впервые синтезированы иммобилизованные на поверхность мезопористого носителя MCM-41 ионные жидкости с Бренstedовской кислотностью, содержащие фрагменты никотиновой и фосфорномолибденовой кислот. Синтез проведен двумя методами: суспензионной пропиткой и химической иммобилизацией, катализаторы использованы для исчерпывающего окисления дибензотиофена пероксидом водорода. Варьирование условий проведения процесса показывает, что

разницы в конверсии ДБТ в присутствии катализаторов, полученных с использованием двух различных методик, не зафиксировано. Однако существенные различия между катализаторами проявляются при регенерации и их повторном использовании.

Катализаторы на основе SBA-15. Указанный подход к синтезу иммобилизованных ионных жидкостей был применен для синтеза катализаторов на основе носителя SBA-15, что позволило получить данные о влиянии природы носителя на активность полученного комбинированного катализатора [193]. Для этого фрагмент никотиновой кислоты прививали на поверхность SBA-15 с последующим анионным обменом и получением катализатора, содержащего в анионе остаток фосфорномолибденовой кислоты.

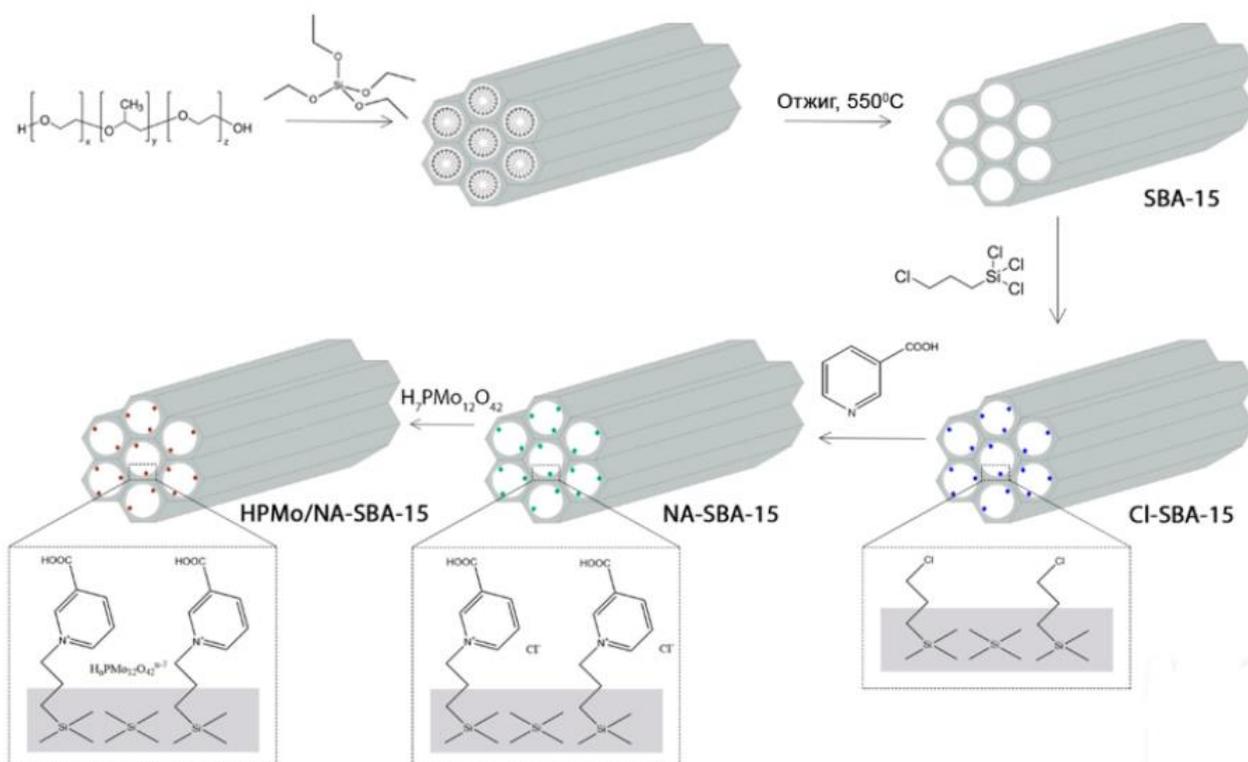


Рисунок 3.107. Синтез иммобилизованной ионной жидкости

Согласно схеме синтеза (рис. 3.107), HPMo/NA-SBA-15 получали в 5 стадий. Носитель SBA-15 готовили по стандартной методике с последующей модификацией 3-хлорпропилтриэтоксисиланом с получением Cl-SBA-15. Никотиновую кислоту иммобилизовывали на носителе реакцией кватернизации с получением NA-SBA-15, в котором никотиновая кислота

связана с носителем ковалентной связью. Полноту реакции кватернизации определяли кислотно-основным титрованием (табл. 3.20) и CHN-анализом (табл. 3.21). По разнице кислотности между исходным SBA-15 и NA-SBA-15 рассчитывали количество карбоксильных групп. По результатам, полученным этими двумя методами, выход реакции кватернизации составил 95%.

Дальнейшая реакция анионного обмена с фосфорномолибденовой кислотой приводит к целевому НРМо/NA-SBA-15. Полученный катализатор содержит два активных центра: анион фосфорномолибденовой кислоты, образующий активные пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода, и карбоксильную группу, реагирующую с упомянутым выше окислителем и дающую активную надкислоту. Карбоксильная группа также может координировать серосодержащие соединения, являющиеся основаниями Льюиса. Итак, катион никотиновой кислоты выполняет несколько функций: как каталитический центр, как координационный центр для субстрата, а также как блок связывания аниона фосфорномолибденовой кислоты посредством образования ионной связи, предотвращая выщелачивание активных центров катализатора.

Таблица 3.20. Результаты кислотно-щелочного титрования носителей и катализатора

Образец	мг KOH/г катализатора
SBA-15	21,5
Cl-SBA-15	20,3
NA-SBA-15	70,1

Таблица 3.21. Результаты анализа CHN

Образец	Расчетные значения, % масс.			Найдено количество, % масс.		
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>
NA-SBA-15	9,0	0,6	1.1	8,95	0,54	1,03
НРМо/NA-SBA-15	8.4	0,6	1,0	8,29	0,48	0,92

Элементный состав полученных катализаторов приведен в табл. 3.22.

Таблица 3.22. Содержание молибдена и хлора по данным элементного анализа

Образец	Расчетные значения, % масс.		Найдено количество, % масс.	
	<i>Mo</i>	<i>Cl</i>	<i>Mo</i>	<i>Cl</i>
NA-SBA-15	-	3,0	-	2,90
0,5 НРМо/NA-SBA-15	2,0	-	1,98	0,18
НРМо/NA-SBA-15	4,0	-	3,78	0,17
НРМо/SBA-15	7	-	6,90	-
НРМо/NA-SBA-15 (после 10 циклов регенерации)	4,0	-	3,71	0,15
НРМо/SBA-15 (после 10 циклов регенерации)	7	-	2,95	-

Остаточное содержание хлора в катализаторе после анионного обмена незначительно, что свидетельствует о полноте протекания этой реакции. Содержание молибдена в катализаторах после 10 циклов окисления-регенерации резко снижается для НРМо/SBA-15, что свидетельствует о вымывании активных центров катализатора (табл. 3.22), иммобилизация посредством химической связи в НРМо/NA-SBA-15 предотвращает выщелачивание активных центров катализатора.

Носитель SBA-15 и полученные из него катализаторы были исследованы методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (табл. 3.23, рис. 3.108).

Таблица 3.23. Текстульные параметры полученных катализаторов и носителя

Образец	Площадь поверхности по БЭТ (м ² /г)	Объем пор (см ³ /г)	Размер пор (Å)
SBA-15	720	0,70	48
0,5 Cl-SBA-15	658	0,62	46
Cl-SBA-15	646	0,61	45
0,5 NA-SBA-15	634	0,60	43
NA-SBA-15	627	0,58	41
0,5 НРМо/NA-SBA-15	568	0,57	39
НРМо/NA-SBA-15	549	0,55	38
НРМо/SBA-15	693	0,70	43

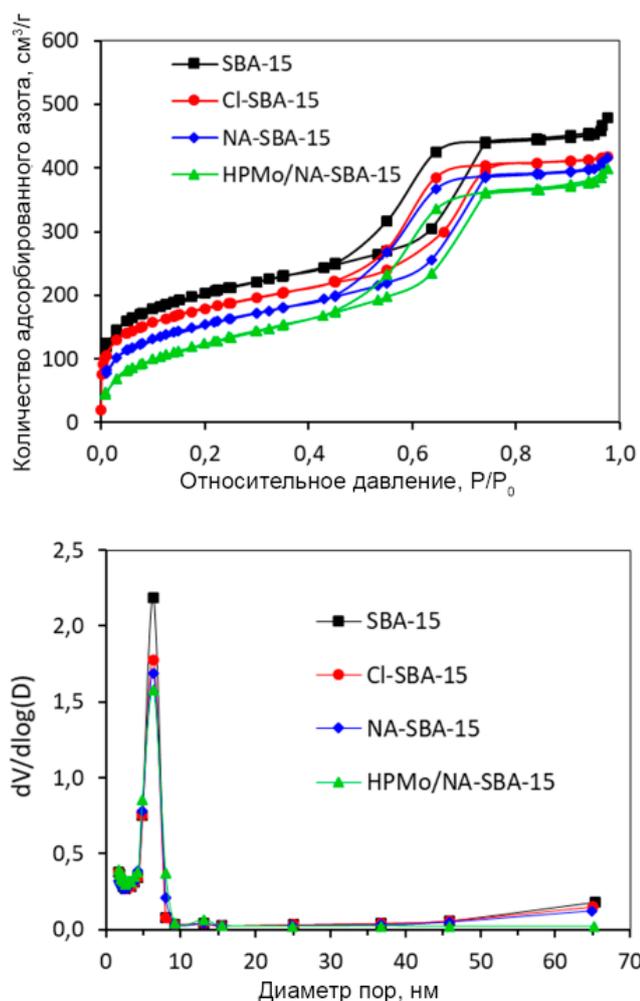


Рисунок 3.108. Изотермы адсорбции-десорбции азота (вверху) и распределение пор по размерам (внизу)

Изотермы всех образцов относятся к IV типу и ясно показывают наличие стадии капиллярной конденсации в диапазоне парциальных давлений от 0,4 до 0,8, что свидетельствует о присутствии мезопористого каркаса. После каждого этапа синтеза площадь поверхности и объем пор немного уменьшаются. На первом этапе это связано с модификацией поверхности SBA-15 хлорпропилтриэтоксисиланом, на втором этапе – за счет иммобилизации никотиновой кислоты, а на последнем этапе происходит ионный обмен аниона хлора на объемный анион фосфорно-молибденовой кислоты. Все полученные катализаторы имеют большую площадь поверхности и объем пор, размер пор превышает 38 Å, что достаточно для диффузии объемных серосодержащих соединений, таких как молекула дибензотиофена (14 Å).

В ИК спектрах полосы при 1086 и 805 см⁻¹ относятся к асимметричному и симметричному валентным колебаниям Si-O-Si соответственно.

Предполагается, что полоса при 908 см^{-1} относится к колебаниям Mo-O-Mo HPMo [221]. Для образцов, содержащих никотиновую кислоту, пики в области $1590\text{-}1660\text{ см}^{-1}$ относятся к характерным валентным колебаниям C=C, C=N пиридинового кольца [271].

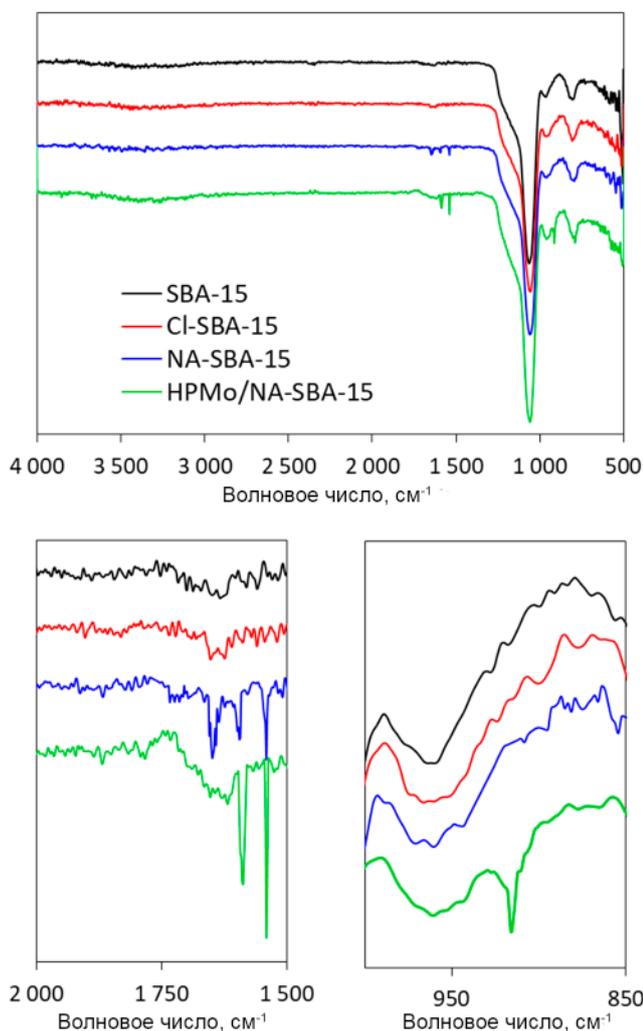


Рисунок 3.109. ИК-спектры полученных катализаторов

На изображениях ПЭМ видно, что никотиновая кислота, иммобилизованная на SBA-15 (NA-SBA-15), имеет гексагональную симметрию и хорошо упорядоченную структуру с параллельными каналами, подобно исходному носителю SBA-15. Модификация фосфорно-молибденовой кислотой также не влияет на исходную структуру SBA-15, изменений в структуре не происходит. Катализатор HPMo/NA-SBA-15 после 10 циклов окисления-регенерации сохраняет свою упорядоченную структуру (рис. 3.110).

Картирование элементов (рис. 3.111) катализатора НРМо/NA-SBA-15 показывает равномерное распределение элементов Si, O, N, C, P и Mo, что свидетельствует об успешном включении фрагментов никотиновой и фосфорномолибденовой кислот.

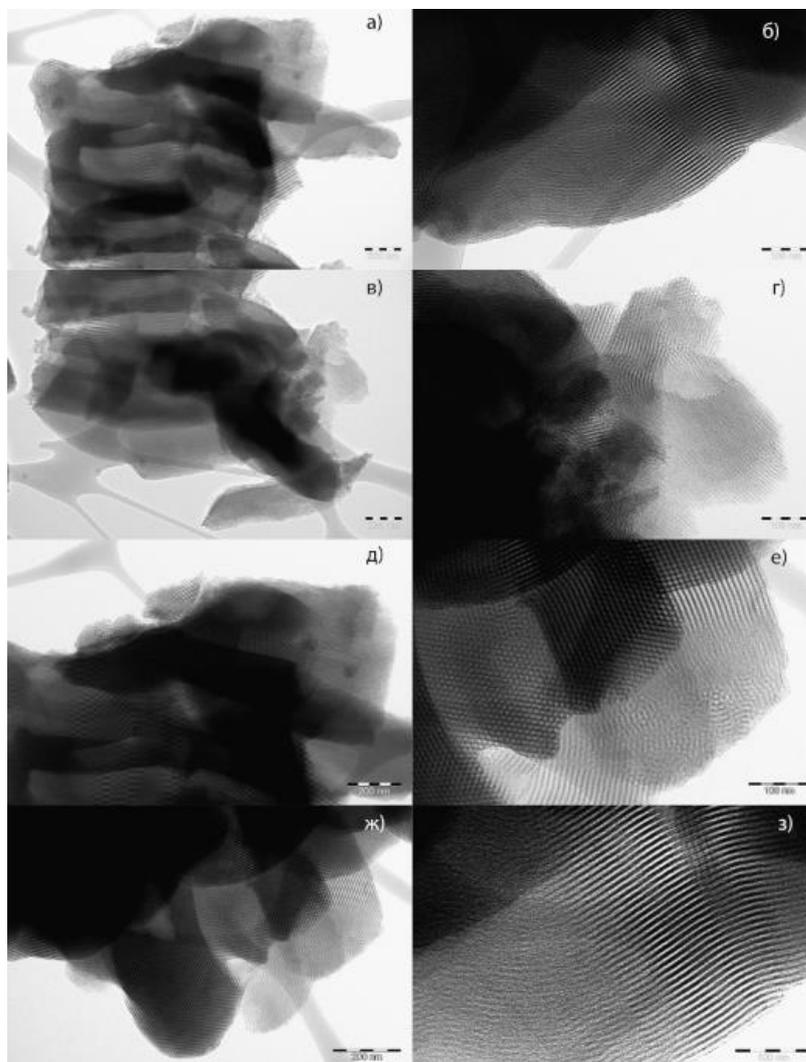


Рисунок 3.110. ПЭМ-изображения SBA-15 (а,б); NA-SBA-15 (в,г); НРМо/NA-SBA-15 (д,е) и НРМо/NA-SBA-15 после 10 циклов окисления-регенерации (ж,з)

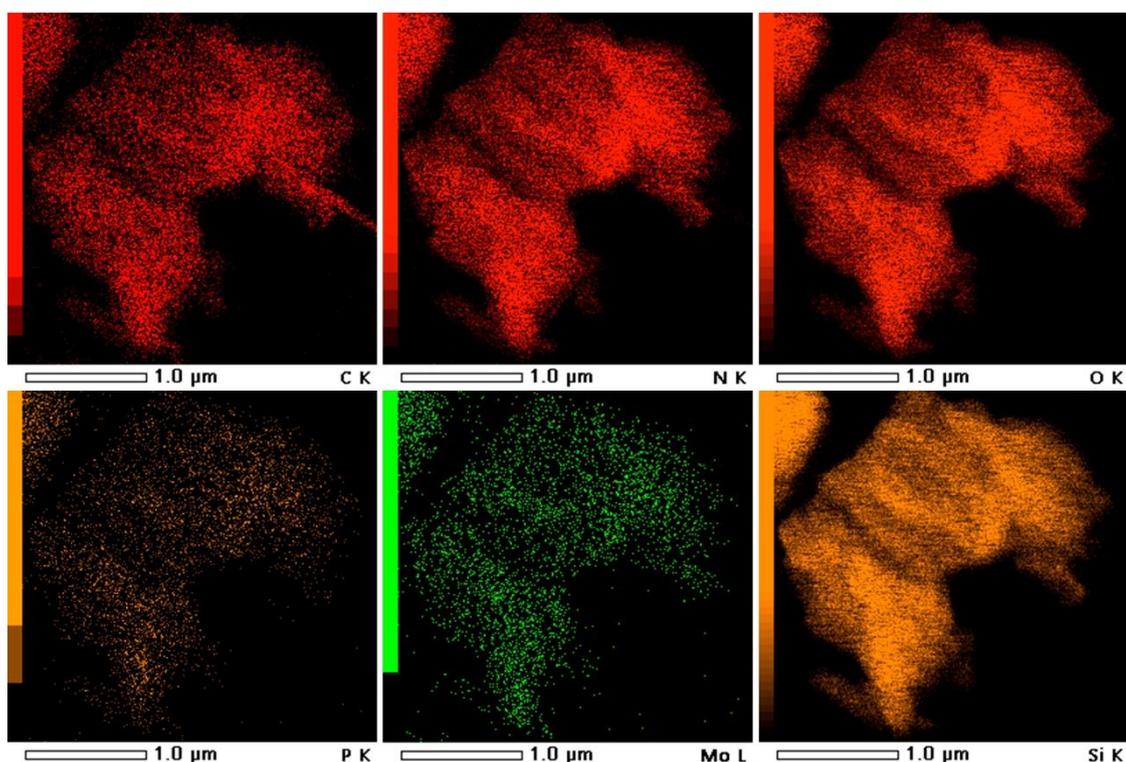


Рисунок 3.111. Элементное картирование HPMo/NA-SBA-15

Сравнение активности катализаторов в идентичных условиях показано на рис. 3.112. Носитель SBA-15 обеспечивает конверсию ДБТ менее 10%, что связано с адсорбцией ДБТ, иммобилизация никотиновой кислоты (NA-SBA-15) приводит к увеличению конверсии ДБТ до 30%, что связано с проявлением карбоксильной группы роли каталитического центра. Катализатор HPMo/SBA-15 проявляет высокую каталитическую активность и обеспечивает конверсию ДБТ до 75%. Сочетание активных центров никотиновой кислоты с фосфомолибдатом в синтезированном катализаторе HPMo/NA-SBA-15 значительно повышает его активность и позволяет полностью окислить ДБТ за 5 минут.

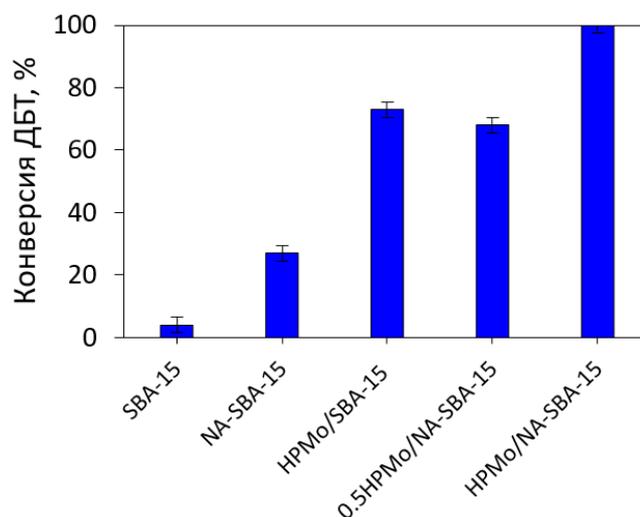


Рисунок 3.112. Влияние природы катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: 5 мин, 6:1 H_2O_2 : S (мольное соотношение), 80 °С, дозировка катализатора = 0,018 г/5 мл.

Три полученных катализатора, содержащих фрагменты фосфорно-молибденовой кислоты, были исследованы в реакции окисления ДБТ при различных температурах (рис. 3.113). Реакционная способность ДБТ увеличивается при повышении температуры, что приводит к более быстрому и полному окислению. Сравнение 0,5HPMo/NA-SBA-15 и HPMo/NA-SBA-15 показывает, что увеличение содержания активного центра вносит вклад в скорость реакции окисления, и разница в конверсии ДБТ становится более существенной. Катализатор HPMo/SBA-15, включающий 7% по массе молибдена, полученный методом простой пропитки, позволяет добиться полного окисления ДБТ за 30 минут. В то же время синтезированный катализатор HPMo/NA-SBA-15, содержащий всего 4% молибдена по массе и фрагмент никотиновой кислоты, позволяет обеспечить полное окисление ДБТ за 5 мин, демонстрируя значительное повышение активности катализатора за счет комбинации двух активных центров.

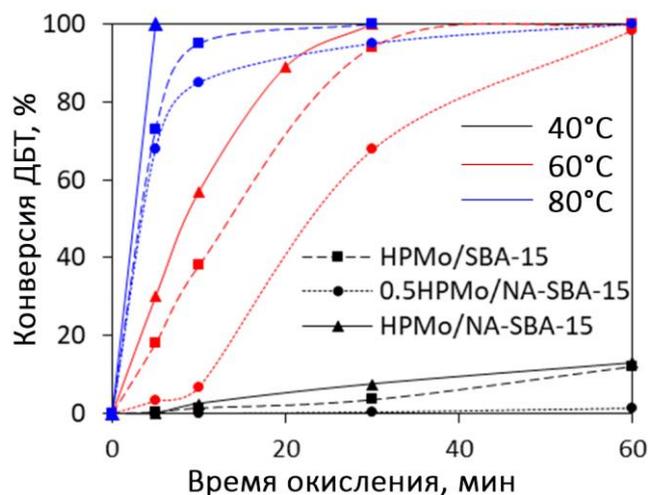


Рисунок 3.113. Влияние температуры и времени реакции на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$ 6:1 (мольное соотношение), дозировка катализатора = 0,018 г/5 мл

Влияние дозировки катализатора на конверсию ДБТ (рис. 3.114) изучали для HPMo/SBA-15 и HPMo/NA-SBA-15. Как и ожидалось, конверсия ДБТ увеличивается с ростом количества катализаторов. При дозировке катализатора 0,004 г концентрация образующихся пероксокомплексов слишком мала, и полное окисление ДБТ достигается за 30 мин для HPMo/NA-SBA-15 и 60 мин для HPMo/SBA-15. Это можно объяснить дополнительным вкладом карбоксильных групп HPMo/NA-SBA-15. При увеличении количества катализатора до 0,018 г (0,5% масс.) разница между конверсиями, полученными на двух исследованных катализаторах, уменьшается, что может быть связано с более высокой активностью фрагментов фосфорно-молибденовой кислоты по сравнению с карбоксильной группой.

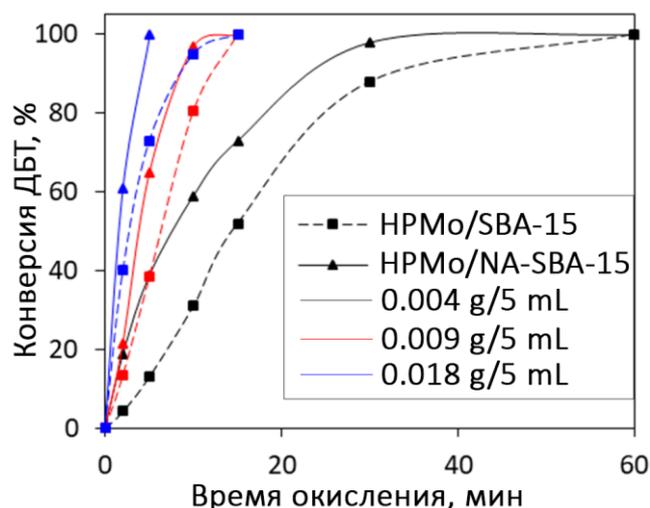


Рисунок 3.114. Влияние количества катализатора и времени реакции на конверсию ДБТ. Условия окисления: 6:1 H_2O_2 : S (мольное соотношение), 80 °С

Мольное отношение избытка пероксида водорода к сере варьировалось в пределах от 2 до 6 (рис. 3.115). Увеличение количества пероксида водорода способствует улучшению конверсии ДБТ для обоих катализаторов, указывая на то, что увеличение количества окислителя может привести к более быстрому установлению равновесия реакции.

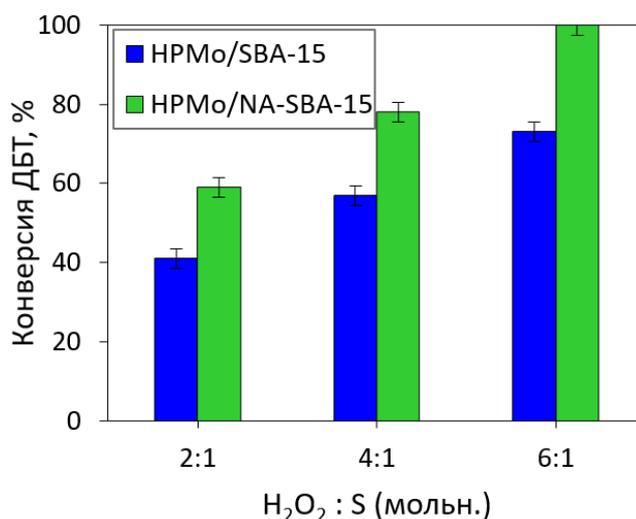


Рисунок 3.115. Влияние количества пероксида водорода на конверсию ДБТ. Условия окисления: 5 мин, 80 °С, дозировка катализатора = 0,018 г/5 мл

Для изучения вымывания активной фазы проводили тест с горячим фильтрованием для двух типов катализаторов HPMo/SBA-15 и HPMo/NA-SBA-15 (рис. 3.116). В случае HPMo/SBA-15 после отделения катализатора конверсия ДБТ продолжает увеличиваться, что свидетельствует о выщелачивании фосфорномолибденовой кислоты из носителя. Таким образом, катализатор, полученный методом простой пропитки, не стабилен в

условиях реакции, так как активные центры связаны с поверхностью слабыми физическими взаимодействиями. В то же время после разделения НРМо/NA-SBA-15 реакция окисления не идет из-за сильного связывания активных центров с поверхностью носителя: никотиновая кислота связана с поверхностью прочной ковалентной связью, а фосфорномолибдат-анион иммобилизуется на носителе за счет образования ионной связи. Этот факт также доказывает полифункциональную роль никотиновой кислоты: карбоксильная группа отвечает за координацию атома серы, а также за образование соответствующей надкислоты, катион пиридиния позволяет связать анионный фрагмент фосфорномолибденовой кислоты и избежать ее выщелачивания.

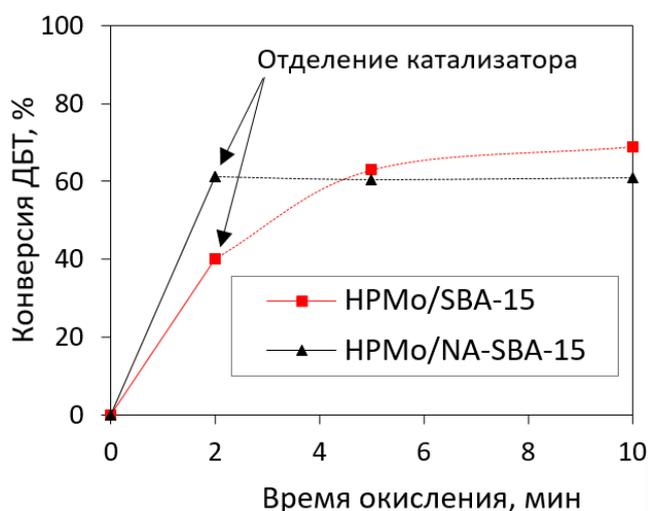


Рисунок 3.116. Тест с горячим фильтрованием НРМо/SBA-15 и НРМо/NA-SBA-15. Условия окисления: 5 мин, 6:1 H_2O_2 : S (мольное соотношение), 80°C , дозировка катализатора = 0,018 г/5 мл

Испытания катализаторов после регенерации также подтверждают выщелачивание фосфорномолибденовой кислоты в случае НРМо/SBA-15 (рис. 3.117). После окисления ДБТ катализатор отделяли от реакционной смеси, отмывали от адсорбированных сульфонов ацетоном и сушили при 100°C . Для обоих катализаторов было проведено 10 реакционных циклов. В присутствии НРМо/SBA-15 конверсия ДБТ значительно снижается после каждого цикла окисления, что свидетельствует о выщелачивании активных центров в условиях окисления. В то же время существенных изменений конверсии ДБТ в присутствии НРМо/NA-SBA-15 не наблюдалось.

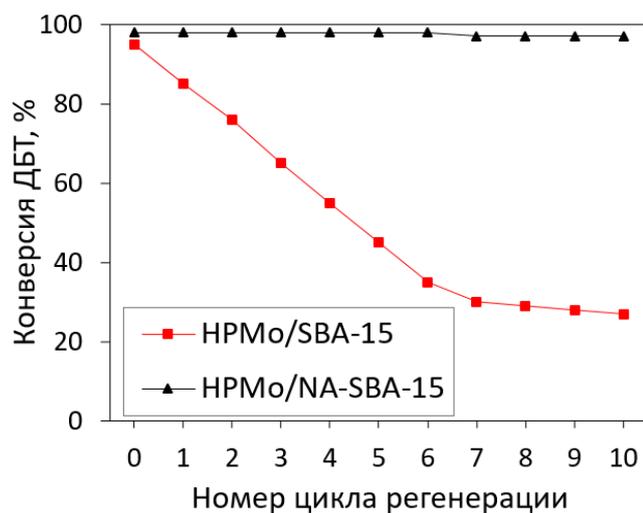


Рисунок 3.117. Влияние регенерации катализаторов на конверсию ДБТ. Условия окисления: 10 мин, 6:1 $H_2O_2 : S$ (мольное соотношение), 80 °С, дозировка катализатора = 0,018 г/5 мл

В присутствии катализатора HPMo/NA-SBA-15 осуществляли окисление соединений серы различных классов (рис. 3.118). Видно, что эффективность окисления снижается в ряду сульфиды > дибензотиофены > бензотиофен. В то же время наличие метильных групп у дибензотиофена практически не влияет на конверсию, что свидетельствует о минимальном воздействии стерических затруднений на эффективность окисления.

В таблице 3.24 приведены результаты окисления серосодержащих субстратов в присутствии известных каталитических систем, в том числе содержащих ионные жидкости и соединения молибдена. Сравнение результатов, получаемых в присутствии различных каталитических систем, указывает на высокую эффективность подхода к синтезу комбинированных каталитических систем, позволяющих уменьшить время, необходимое для полного окисления ДБТ, всего до 5 мин.

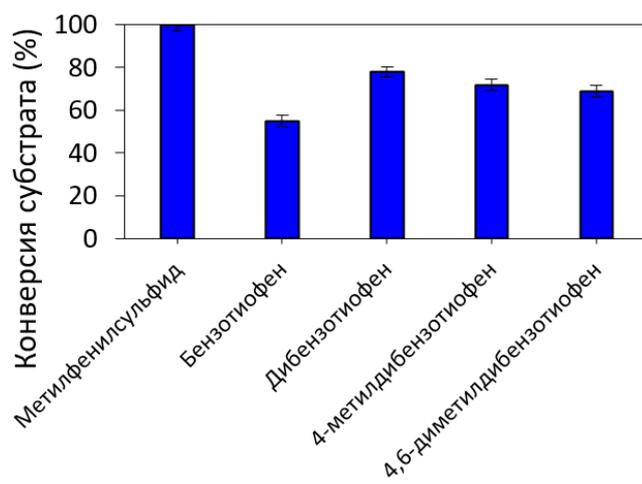


Рисунок 3.118. Окисление различных серосодержащих соединений. Условия окисления: 5 мин, 4:1 H_2O_2 : S (мольное соотношение), 80 °C, дозировка НРМо/NA-SBA-15 = 0,018 г/5 мл

Таблица 3.24. Сравнение известных каталитических систем

Катализатор	Субстрат	Условия окисления	Конверсия, %	Ссылка
HPMo/NA-SBA-15	ДБТ	80 °С, 5 мин , 0,5% масс. кат, H ₂ O ₂ :S=6:1	100	Исследуемый катализатор
7%Mo/Al -SBA-15 (100)	ДБТ	60 °С, 30 мин , 0,5% масс. кат, H ₂ O ₂ :S=5:1	100	[172]
HPMo-IL/SBA-15 (IL-1-метил-3-(триметоксисилилпропил)-имидазолия хлорид)	ДБТ	60 °С, 90 мин , 0,3% масс. кат, H ₂ O ₂ :S=2:1	90,6	[202]
SBA-15 + ImCl + MoO(O ₂) ₂	MeSPh	25°С, 60 мин , 3% масс. кат, H ₂ O ₂ :S=1:1	95	[227]
PMoV ₂ /SBA-15-NH ₂	ДБТ	60 °С, 120 мин , 0,32% масс. кат, H ₂ O ₂ :S=16:1	97,8	[117]
20%MoO ₃ /SBA-15 + муравьиная кислота	4,6-Me ₂ ДБТ	70 °С, 30 мин , 0,25% масс. кат., H ₂ O ₂ :S=10:1, H ₂ O ₂ /муравьиная кислота = 1,5	99	[113]
[pmim]FeCl ₄ -SBA-15 + [Omim]BF ₄ (pmim-1-метил-3-пропилимидазолий; Omim -1-Метил-3-октилимидазолий)	ДБТ	30 °С, 120 мин 1,7% мас. кат, H ₂ O ₂ :S=5:1, V([Omim]BF ₄) = 1 мл	94,3	[115]
HPW/3D-SSs + CH ₃ COOH (3D-SSs - карбонизированные 3D углеродные сферы)	ДБТ	70 °С, 120 мин 5,3% мас. кат, H ₂ O ₂ :S=8:1, V (HAc) = 1 мл	100	[272]
[pmim]FeCl ₄ -MCM-41 + [Omim]BF ₄	ДБТ	30 °С, 120 мин, 1,7% масс. кат, H ₂ O ₂ :S=5:1, V([Omim]BF ₄) = 1 мл	91,6	[273]

Таким образом, впервые синтезированы и применены для высокоэффективного окисления ДБТ пероксидом водорода комбинированные катализаторы на основе мезопористого SBA-15. Сочетание двух активных центров: карбоксильных групп никотиновой кислоты и фрагментов фосфорно-

молибденовой кислоты в синтезированном катализаторе HPMo/NA-SBA-15 значительно повышает его активность. Это позволяет существенно снизить время реакции и достигать полного окисления ДБТ за 5 минут при 80°C . Многофункциональность полученных катализаторов не только повышает их активность, но и позволяет предотвратить вымывание активных центров, позволяя использовать такие катализаторы в течение не менее 10 циклов окисления-регенерации.

3.1.3.2.2. Каталитические системы, содержащие сульфо-группы

Как было показано выше сочетание двух типов каталитически активных центров (карбоксильной группы и соединения молибдена) позволяет значительно повысить активность получаемого катализатора и достигать исчерпывающего окисления дибензотиофена за 5 мин. Однако применение дорогостоящих ионных жидкостей создает значительные ограничения при масштабировании процесса за счет высокой стоимости такого катализатора. Также было показано, что увеличение кислотности в комбинированном катализаторе способствует улучшению получаемых результатов. В настоящем разделе приведены результаты применения комбинированных гетерогенных каталитических систем, содержащих в качестве кислотной компоненты сульфо-группы, которые также способны катализировать процесс окисления серосодержащих соединений за счет образования соответствующей надкислоты. Комбинированные катализаторы, сочетающие в своем составе сульфо-группы с гептамолибдатом аммония, синтезированы на основе мезопористого МСМ-41 и промышленно доступного силикагеля марки АСКГ.

Катализаторы на основе МСМ-41 [195].

Сульфосодержащий МСМ-41 ($\text{MCM-SO}_3\text{H}$) был синтезирован постмодификацией МСМ-41. Характерный пик МСМ-41 ($2,28^\circ$) [211] наблюдается в РФА-спектре (рис. 3.119а).

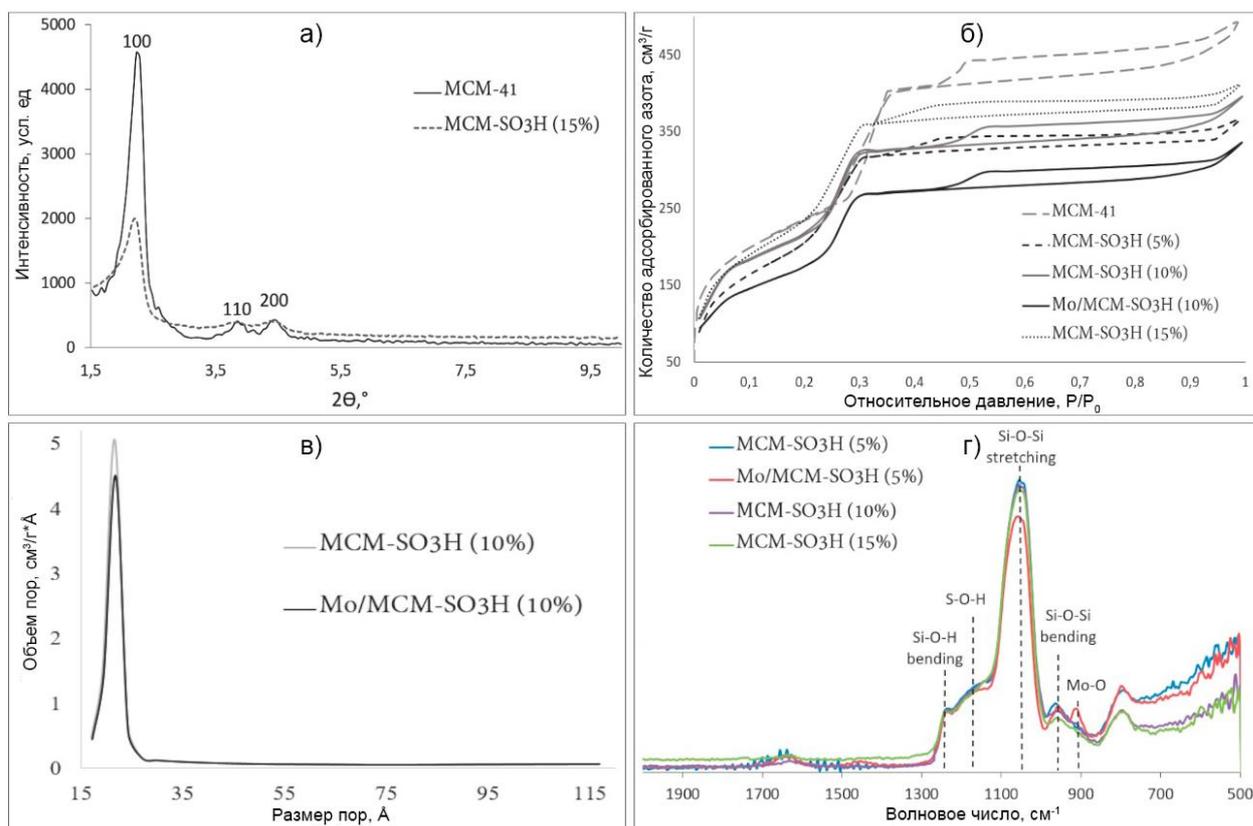


Рисунок 3.119. а) РФА-спектр МСМ-41 и МСМ-SO₃H; б) изотермы адсорбции/десорбции азота полученных носителей и катализаторов; в) распределение пор по размерам; г) ИК-спектры полученных катализаторов.

Три рефлекса в РФА спектре представляют собой гексагональную решетку МСМ-41. Уменьшение интенсивности пиков на рентгенограмме МСМ-SO₃H указывает, что силанольные группы поверхности пор МСМ-41 вступают в реакцию с меркаптосиланом, что хорошо согласуется с литературными данными [50].

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, приведенные на рис. 3.119б, относятся к типу IV. Из полученных зависимостей видно, что полученные образцы имеют микропоры в структуре, что может быть связано с заполнением пор пропилсульфонильными группами, нанесенными постмодификацией. Текстульные характеристики приведены в табл. 3.25. Согласно результатам, увеличение количества SO₃H-групп приводит к уменьшению размера пор, что может ограничивать диффузию субстрата к активным центрам катализатора. С другой стороны, увеличение количества SO₃H-групп будет способствовать ускорению реакции за счет увеличения числа активных центров катализатора.

Таблица 3.25. Текстульные свойства полученных образцов

Образец	Элементный состав, масс. %			Площадь поверхности по БЭТ (м ² /г)	Объем пор (см ³ /г)	Размер пор (Å)
	SO ₃ H*	SO ₃ H**	Mo			
MCM-41	-	-	-	846	0,75	26
MCM-SO ₃ H (5%)	5,4	5,1	-	712	0,57	25
Mo/MCM-SO ₃ H (5%)	5,1	4,8	5,9	698	0,49	23
MCM-SO ₃ H (10%)	9,8	9,6	-	639	0,44	23
Mo/MCM-SO ₃ H (10%)	9,3	9,1	6,2	602	0,39	22
MCM-SO ₃ H (15%)	14,8	15,2	-	540	0,32	18

* Количество SO₃H-групп, определенное методом элементного анализа

** Количество SO₃H-групп, определенное методом кислотно-основного титрования

Нанесение соединений молибдена и сульфогрупп приводит к незначительному уменьшению размера пор (табл. 3.25).

ИК-спектры содержат характеристический пик при 1060 см⁻¹, соответствующий асимметричному колебанию Si-O-Si. Функционализованная молекула также содержит пик при 800 см⁻¹, который соответствует валентным колебаниям связи Si-C и подтверждает присоединение алкилсульфоновой группы к структуре мезопористого диоксида кремния [256]. Кроме того, в ИК-спектрах полученных катализаторов отсутствует пик колебания S-H связи (2580 см⁻¹), что свидетельствует о полном окислении SH-групп до SO₃H-групп. В спектрах Mo/MCM-SO₃H (5%), появляется пик, соответствующий связи Mo-O (915 см⁻¹), что указывает на частичное экранирование поверхности материала оксидом молибдена. Также видно, что интенсивность пика связи S-OH для этого образца снижена, что связано с частичным блокированием сульфогруппы оксидом молибдена.

По данным ПЭМ, синтезированные катализаторы имеют гексагональную структуру пор и параллельных каналов. Как видно из полученных изображений, модификация MCM-41 пропилсульфоновыми группами и гептамолибдатом не влияет на его структуру (рис. 3.120).

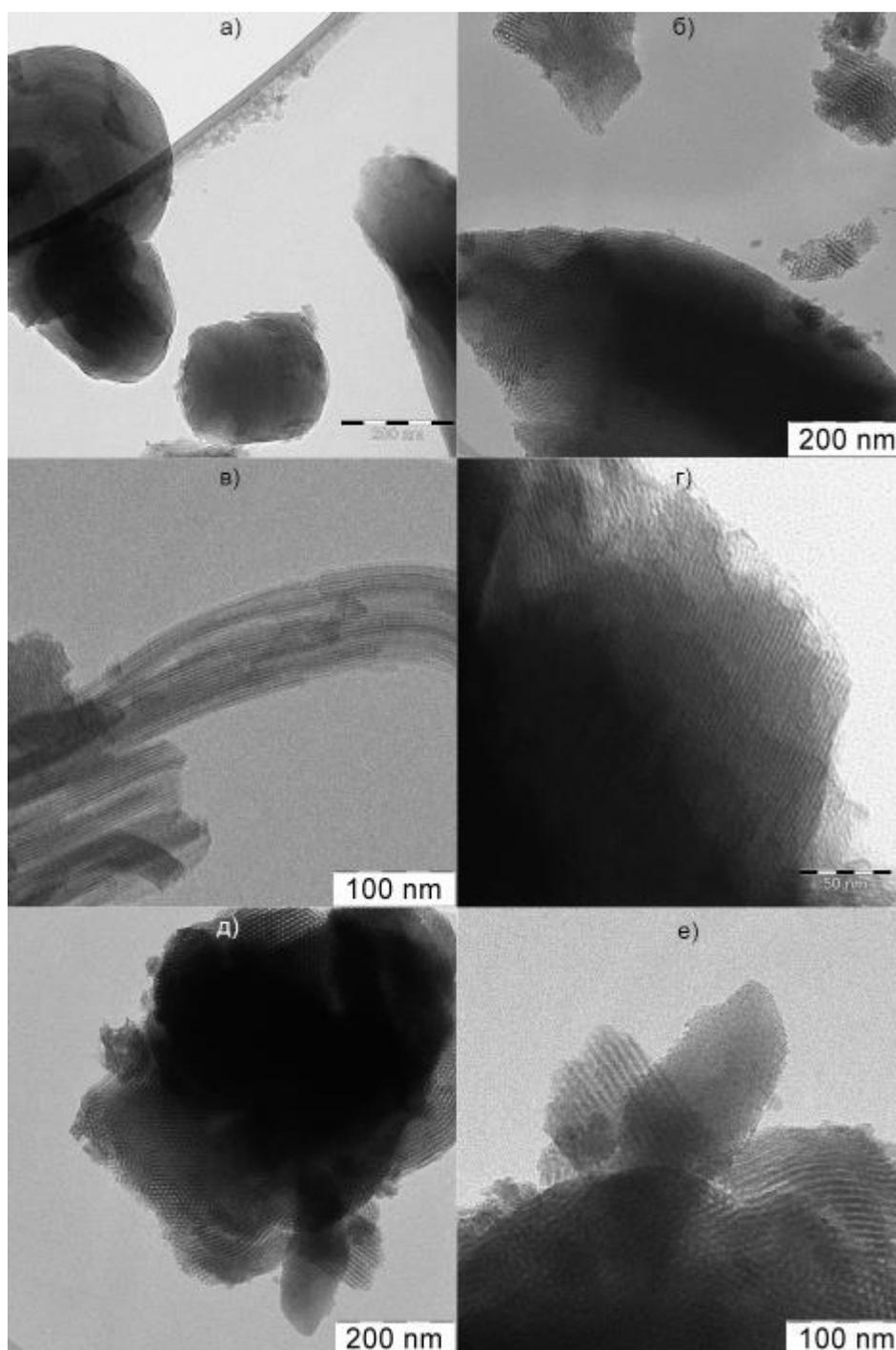


Рисунок 3.120. ПЭМ-изображения полученных материалов: а) MCM-41 до модификации; б-г) MCM-SO₃H (10%) и д-е) Mo/MCM-SO₃H (10%)

Результаты сравнения активности синтезированных катализаторов приведены на рис. 3.121. Для сравнения эффективности полученных систем была проведена аналогичная реакция в присутствии промышленного активированного угля с сульфогруппами (C-SO₃H) и катализатора, синтезированного ранее [170]. Результаты сравнения с сульфоуглем показывают существенное влияние природы носителя, количества

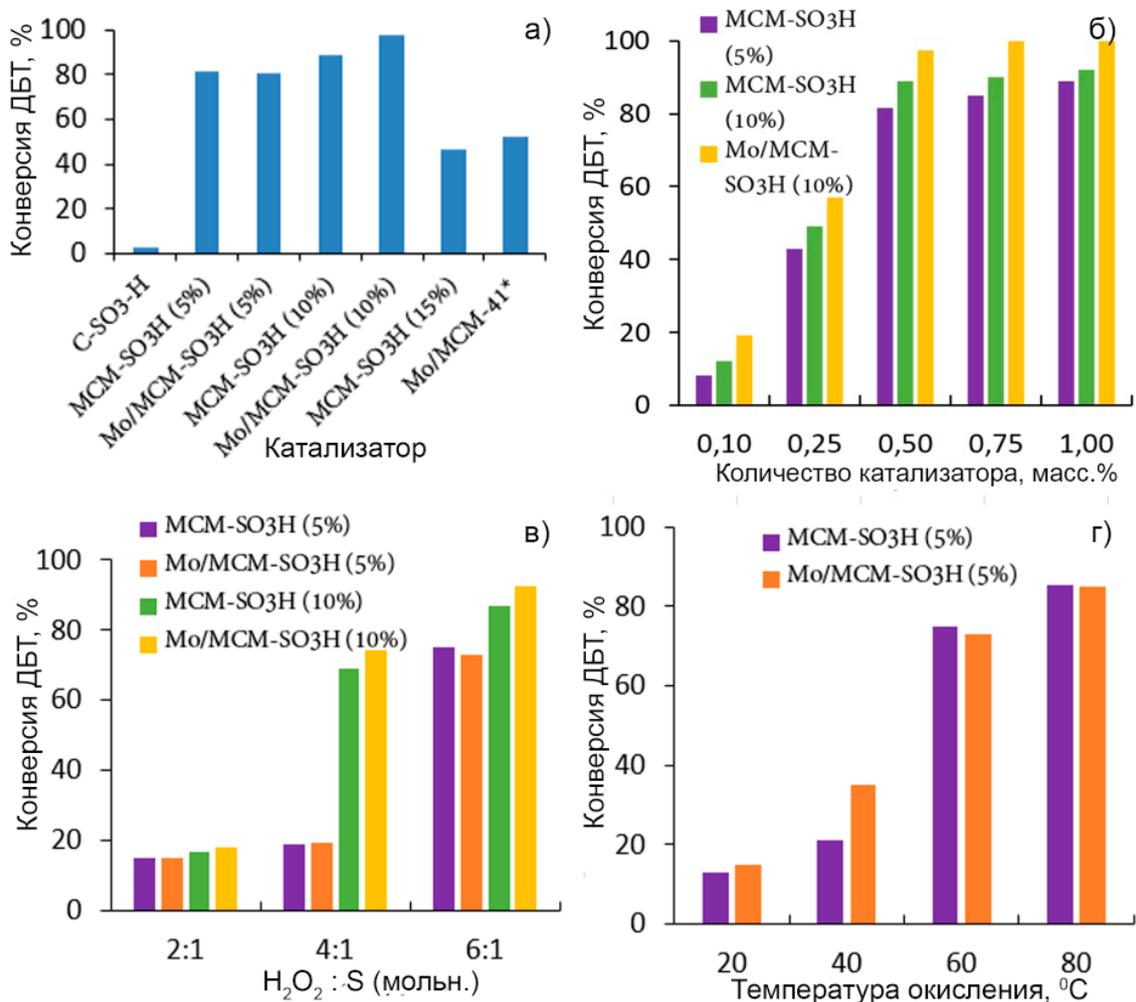
сульфогрупп и текстурных свойств носителя на активность катализатора в отношении конверсии ДБТ.

Как видно из полученной зависимости (рис. 3.121а), наибольшую активность в реакциях окисления проявляют катализаторы, содержащие 10% сульфогрупп. Это может быть связано с тем, что катализаторы с 5% сульфоновых групп имеют недостаточное количество активных центров, а высокое содержание сульфогрупп (15%) отрицательно сказывается на конверсии. Этот эффект можно объяснить тем, что полученный катализатор имеет в своей структуре достаточно большое количество микропор, в которых затруднена диффузия дибензотиофена. Катализатор, содержащий только сульфогруппы, показывает даже лучшие результаты, чем Mo/MCM-41, синтезированный ранее для окислительного сероочистки [170], что позволяет сделать вывод о сравнимой с молибденом каталитической активности сульфогрупп в реакции окисления ДБТ.

Влияние количества катализатора на конверсию ДБТ изучали для трех катализаторов: MCM-SO₃H (5%), MCM-SO₃H (10%) и Mo/MCM-SO₃H (10%) (рис. 3.121б). Увеличение количества катализатора приводит к увеличению конверсии ДБТ: при дозировке катализатора 0,1 масс. % конверсия ДБТ составляет около 10% из-за малого количества доступных активных центров катализатора. Увеличение количества катализатора с 0,1 до 0,5 % приводит к значительному росту конверсии ДБТ, поскольку более высокая дозировка обеспечивает большее количество активных центров катализатора. Дальнейшее увеличение количества катализатора с 0,5% до 2% не приводит к значительному увеличению конверсии ДБТ. Таким образом, для дальнейших экспериментов использовалась дозировка катализатора 0,5 масс. %.

Увеличение количества пероксида водорода также способствует увеличению конверсии ДБТ для всех катализаторов, что указывает на то, что увеличение количества окислителя может привести к более быстрому установлению равновесия реакции (рис. 3.121в). Таким образом, избыточное количество окислителя приводит к увеличению скорости реакции.

Окисление при температурах 20-40°C происходит медленнее, чем при 60-80°C (рис. 3.121г). Этот факт можно объяснить тем, что повышение температуры реакции способствует увеличению скорости образования надкислоты.



*катализаторы, синтезированные нами ранее [170]

Рисунок. 3.121. а) Влияние природы катализатора ($H_2O_2 : S = 4:1$ (моль), ω (кат.) = 0,5%, 2 ч, 60°C); б) влияние количества катализатора ($H_2O_2 : S = 4:1$ (моль), 2 ч, 60°C); в) влияние количества перекиси водорода (ω (кат.) = 0,5%, 2 ч, 60°C); д) влияние температуры ($H_2O_2 : S = 6:1$ (моль), ω (кат.) = 0,5%, 2 ч)

На рис. 3.122а показана зависимость конверсии ДБТ от времени при использовании различного количества окислителя. Эту зависимость изучали в присутствии катализатора MCM-SO₃H (5%): повышение температуры до 80°C позволяет добиться полной конверсии ДБТ с 6-кратным избытком перекиси водорода за 2 ч реакции.

Зависимость конверсии ДБТ от природы окислителя изучали, используя *трет*-бутилгидропероксид и пероксид водорода (рис. 3.122б). Окисление проводили в четырехкратном избытке окислителя в течение 1 часа при 80°C. Оба окислителя проявляют высокую активность в окислении ДБТ в присутствии сульфосодержащего МСМ-41. Сравнение полученных результатов показывает, что в присутствии молибдена существенной разницы в конверсии ДБТ, получаемой при действии указанных окислителей, не наблюдается.

Активность в окислении в присутствии сульфосодержащего катализатора убывает в ряду: MeSPh > ДБТ > MeDBT > Me₂ДБТ > ВТ, что коррелирует с полученными ранее результатами (рис. 3.122в).

Поскольку сульфогруппы были иммобилизованы на носителе за счет образования химической связи и проявляли высокую активность в реакциях окисления, была исследована возможность повторного использования катализатора на примере МСМ-SO₃H (5%). После окисления ДБТ катализатор отделяли от реакционной смеси, отмывали от адсорбированных сульфонов ацетоном и сушили при 100°C. Было проведено 10 реакционных циклов, из которых следует, что активность катализатора не меняется (рис. 3.122г).

Ранее нами было показано, что катализатор на основе МСМ-41, содержащий переходные металлы, функционирует без существенной потери активности не менее 5 циклов [170]. Однако недостатком таких каталитических систем является медленное вымывание металла с поверхности носителя (содержание молибдена в катализаторе уменьшилось после 10 циклов регенерации с 5,9 масс. % до 3,5 масс. %). Сульфосодержащие катализаторы лишены этого недостатка, так как сульфогруппы, как отмечалось выше, иммобилизованы за счет образования химической связи (содержание серы в катализаторе сохраняется после 10 циклов регенерации – 5,4 масс. %). ДБТ также окислялся в присутствии катализатора после регенерации в условиях неполного окисления ДБТ (рис. 3.122е). Из

полученных данных можно сделать вывод, что катализатор стабильно работает не менее 10 циклов.

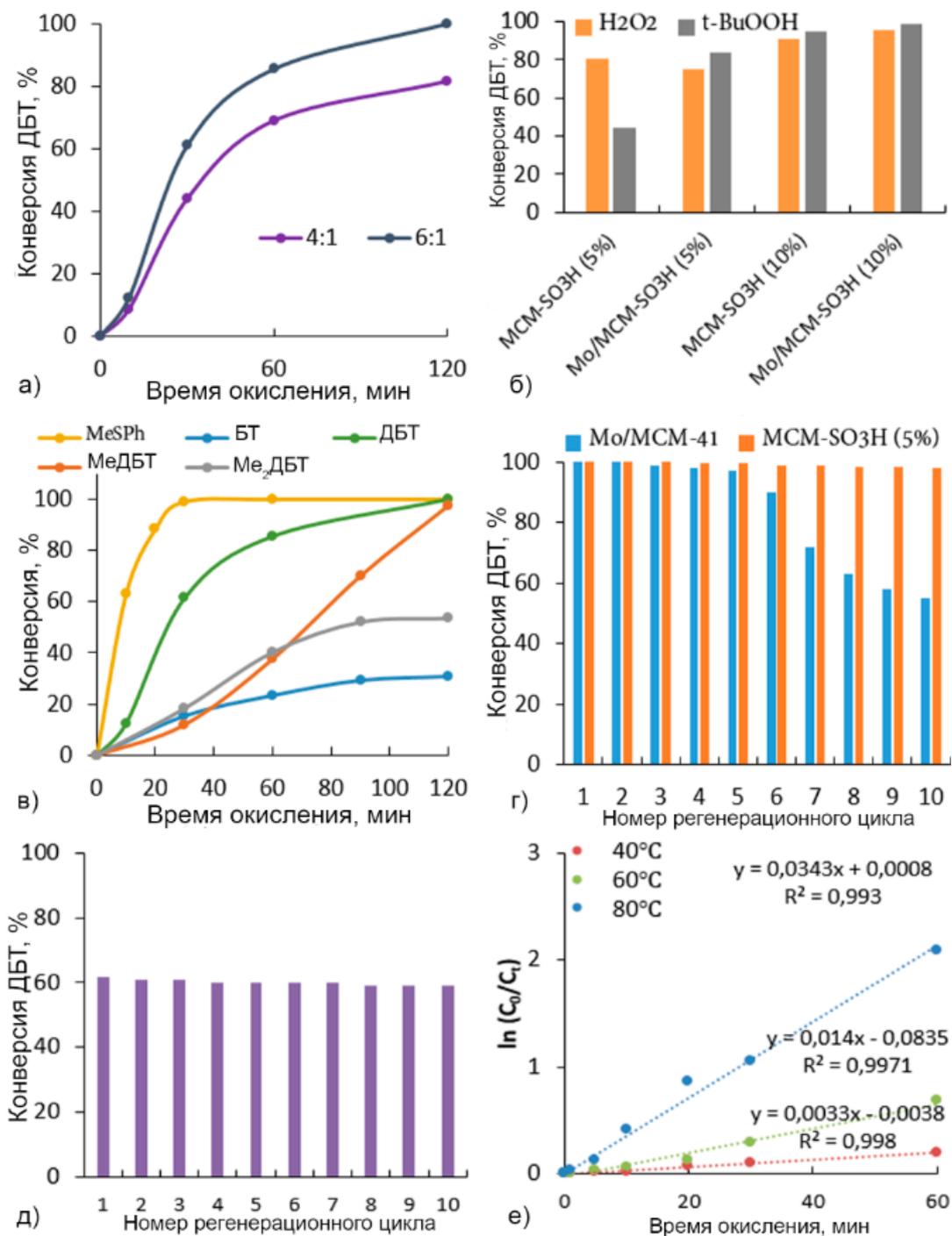


Рисунок. 3.122. а) Влияние количества окислителя (ω (MCM-SO₃H (5%)) = 0,5%, 80°C); б) влияние природы окислителя ([O]:S = 4:1 (моль), ω (кат.) = 0,5%, 2 ч, 80°C); в) окисление различных сульфидов (H₂O₂:S = 6:1 (мольное), ω (MCM-SO₃H (5%)) = 0,5%, 80°C); г) регенерация катализатора (H₂O₂:S = 6:1 (моль), ω (кат.) = 0,5%, 2 ч, 80°C); д) регенерация MCM-SO₃H (5%) (H₂O₂:S = 4:1 (моль), ω (кат.) = 0,5%, 30 мин, 80°C); е) Кинетика окисления ДБТ (H₂O₂:S = 4:1 (моль), ω (MCM-SO₃H (5%)) = 0,5%)

Предполагаемая схема окисления ДБТ в присутствии катализатора MCM-SO₃H показана на рис. 3.123. На первой стадии атом серы

координируется брэнстедовским кислотным центром, затем в присутствии пероксида водорода сульфогруппы окисляются с образованием соответствующей надкислоты [274]. Эта надкислота реагирует с серосодержащими соединениями с образованием продукта окисления – сульфоксида, который легко далее окисляется с образованием соответствующего сульфона.

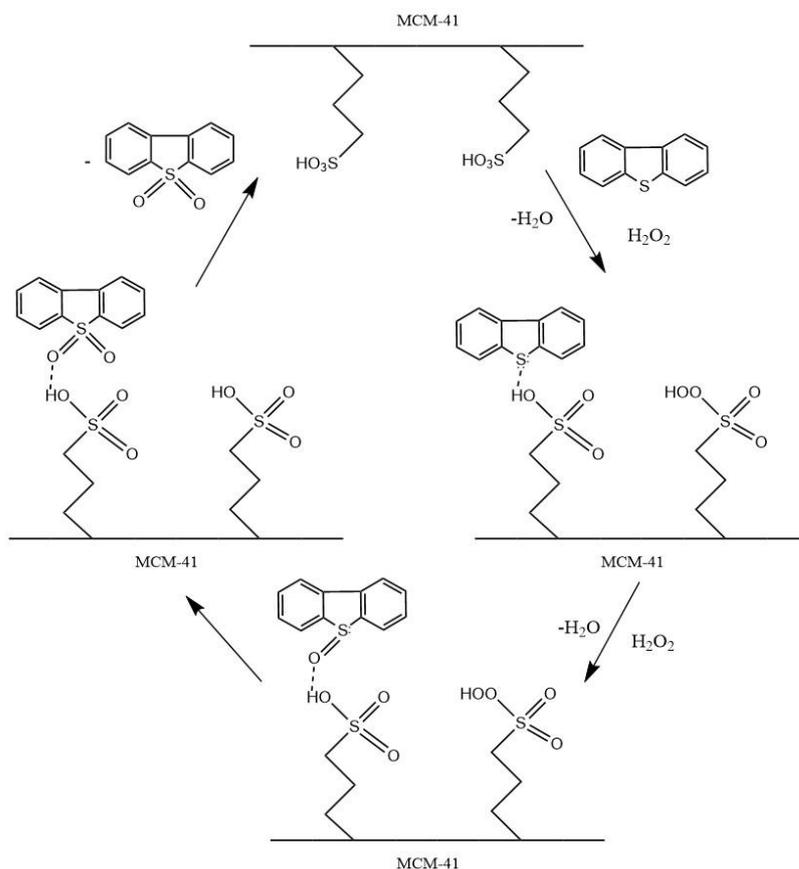


Рисунок 3.123. Предполагаемая схема окисления ДБТ пероксидом водорода в присутствии MCM-SO₃H

Впервые показана возможность использования сульфатированного MCM-41 в качестве катализатора окислительной сероочистки. Эти материалы имеют широкие перспективы в исследованиях по окислению различных классов серосодержащих соединений в процессе окислительного обессеривания. Носитель MCM-41, содержащий сульфогруппы, сам по себе может выступать в качестве активного катализатора окисления соединений серы без дополнительной модификации. Вместе с тем, следует отметить, что в случае с MCM-41 значительной разницы при сочетании двух типов каталитических центров не получено. Данный факт может быть связан как с

перекрыванием двух активных центров, так и с низкой доступностью части активных центров вследствие микропористой структуры носителя, затрудняющей диффузию дибензотиофена.

Катализаторы на основе силикагеля марки АСКГ

Учитывая необходимость поиска доступных компонентов для синтеза катализаторов окисления серосодержащих соединений, позволяющего облегчить возможное дальнейшее масштабирование, комбинированные катализаторы, содержащие сульфо-группы и соединения молибдена синтезировали на основе промышленно доступного силикагеля марки АСКГ [196]. Модификацию силикагеля сульфо-группами проводили по аналогичной методике, описанной выше при синтезе сульфатированного МСМ-41.

Исследование состава катализаторов проводили методами кислотно-основного титрования и элементного анализа (табл. 3.26). Содержание сульфо-групп составляет порядка 9 масс. %, фактическое содержание молибдена в катализаторе коррелирует с расчетным. Близкие значения по содержанию сульфо-групп, полученные с использованием двух разных методов (титрование, элементный анализ) свидетельствуют об исчерпывающем окислении меркапто-групп до сульфоновых.

Таблица 3.26. Состав и текстурные характеристики носителя и катализаторов

Образец	Количество, масс.%			$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å
	SO ₃ H		Mo			
	титрование	элементный анализ*				
SiO ₂	–	–	–	363	0,85	72
SiO ₂ -SO ₃ H	8,7	8,5	–	289	0,65	70
ГМА/SiO ₂ -SO ₃ H	8,5	8,4	4,9	257	0,57	69
ГМА/SiO ₂ -SO ₃ H**	8,4	8,4	4,7	255	0,56	70

*исходя из содержания серы

**катализатор после 5 циклов регенерации, промытый ацетонитрилом от продуктов окисления и высушенный при 120°C

ГМА – гептамолибдат аммония

Модификация поверхности силикагеля ведет к снижению площади поверхности получаемых материалов, что говорит о влиянии модификации на текстурные характеристики образцов (рис. 3.124, табл. 3.26). При этом

химическая модификация 3-меркаптопропил-(триметилокси)-силаном с последующим окислением меркапто-групп оказывает большее влияние, чем стадия пропитки гептамолибдатом аммония. Это может быть связано, во-первых, с большим количеством наносимых сульфо-групп, а, во-вторых, с протеканием химической реакции между силанольными группами силикагеля и метокси-группами силана.

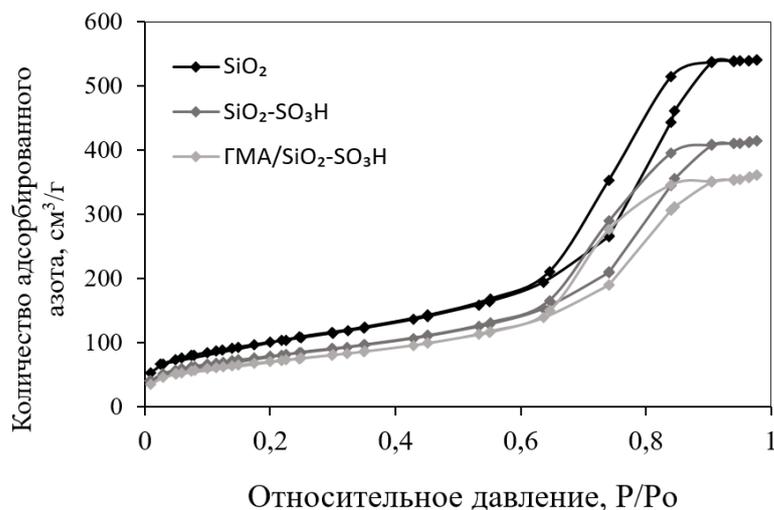


Рисунок 3.124. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции носителя и полученных катализаторов

На ИК-спектрах (рис. 3.125) полученных образцов присутствуют высокоинтенсивные пики при 1055 и 792 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей Si-O-Si в силикагеле, и слабые пики при 953 см^{-1} , относящиеся к колебаниям Si-OH. Для молибденсодержащего катализатора выявлен дополнительный пик при 914 см^{-1} , соответствующий связи Mo-O [275].

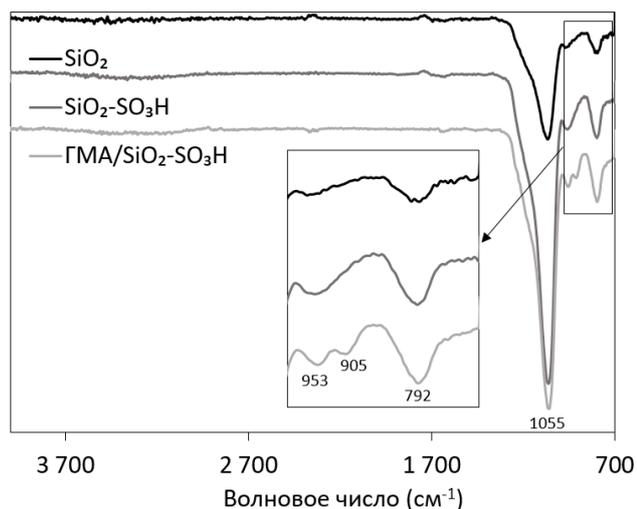


Рисунок 3.125. ИК-спектры синтезированных образцов (792 cm^{-1} – Si–O–Si (вал.), 905 cm^{-1} – Mo–O–Mo (деф.), 953 cm^{-1} – Si–OH (деф.), 1055 cm^{-1} – Si–O–Si (деф.)).

Результаты сравнения активности катализаторов приведены на рис. 3.126.

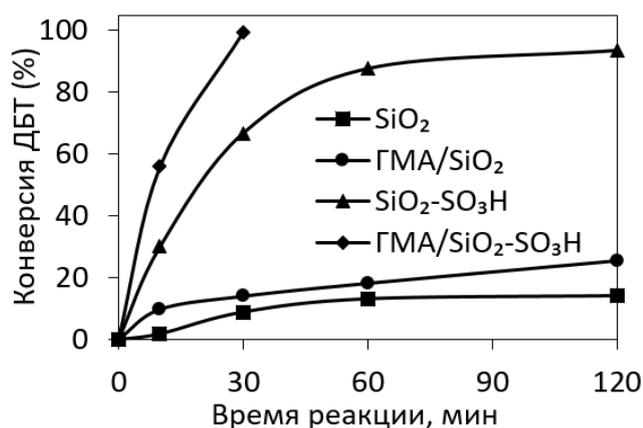


Рисунок 3.126. Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ (мольн.), w (кат.) = 0.5%, 80°C

В присутствии силикагеля марки АСКГ конверсия ДБТ составляет лишь не более 15%, что связано с низкой адсорбцией дибензотиофена. Катализатор, содержащий в качестве активной фазы только гептамолибдат аммония (GMA/SiO₂), показывает лишь немногим лучшие результаты, чем холостая адсорбция, что, по-видимому, может быть следствием вымывания гептамолибдата аммония с поверхности носителя в присутствии пероксида водорода. Катализатор SiO₂-SO₃H позволяет за полчаса окислить более половины субстрата, активность данного катализатора обусловлена наличием сульфо-групп, способных к образованию надкислот. Сочетание двух типов каталитических центров (гептамолибдата аммония и сульфо-групп) позволяет

значительно повысить активность катализатора и достичь полного окисления ДБТ уже за 30 мин в присутствии ГМА/SiO₂-SO₃H.

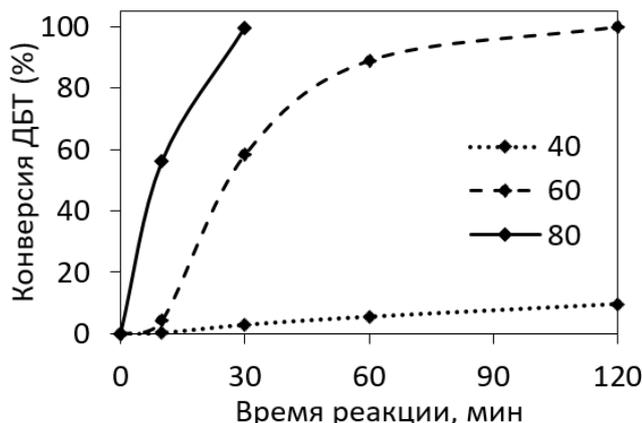


Рисунок 3.127. Зависимость конверсии ДБТ от температуры. Условия окисления: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.), w (кат.) = 0.5%, катализатор ГМА/SiO₂-SO₃H

При понижении температуры резко падает конверсия субстрата и уже при 40°C она составляет менее 20% (рис. 3.127), что характерно для большинства синтезированных катализаторов.

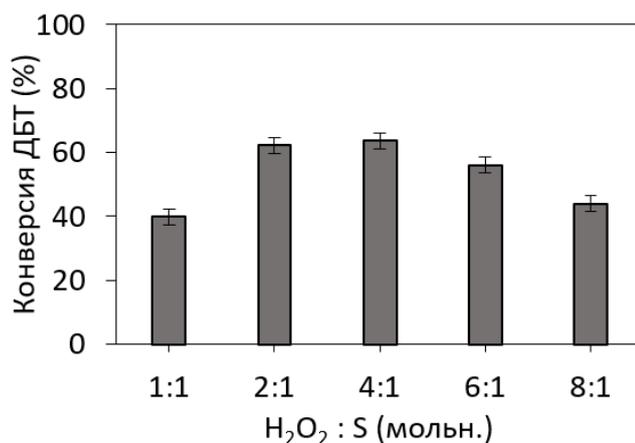


Рисунок 3.128. Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя. Условия окисления: w (кат.) = 0.5%, 10 мин, 80 °C, катализатор ГМА/SiO₂-SO₃H

Синтезированный комбинированный катализатор чувствителен к количеству пероксида водорода: при варьировании количества окислителя значения конверсии ДБТ проходят через экстремум (рис. 3.128). Это, по-видимому, связано с тем, что при низких дозировках окислителя реакция замедляется, а при увеличении мольного соотношения пероксида водорода к сере выше 4:1 снижение конверсии ДБТ связано с агрегацией частиц гидрофильного катализатора из-за избытка водной фазы, что согласуется с полученными ранее данными [276].

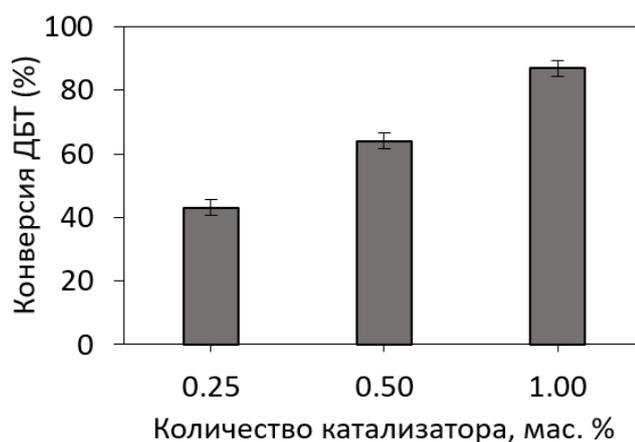


Рисунок 3.129. Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мольн.), 10 мин, 80 °С, катализатор ГМА/ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

На рис. 3.129 приведена зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. При уменьшении дозировки катализатора с 1 до 0.25 % происходит снижение конверсии ДБТ, что обусловлено уменьшением числа активных центров катализатора в абсолютном выражении.

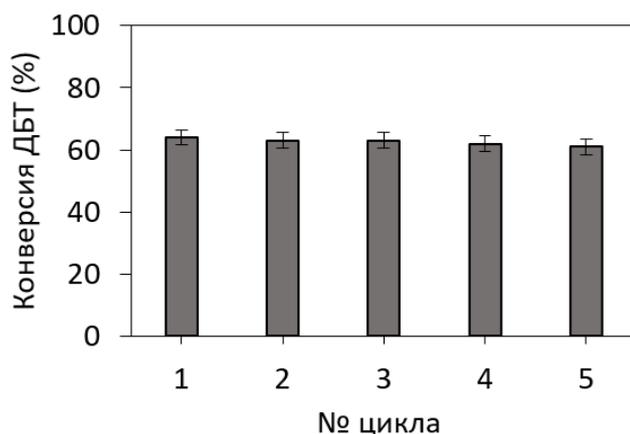


Рисунок 3.130. Повторное использование катализатора. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мольн.), w (кат.) = 0,5%, 10 мин, 80 °С, катализатор ГМА/ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$

Для определения возможности повторного использования катализатора ГМА/ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ проводили окисление большого объема модельной смеси с сохранением дозировки катализатора и окислителя. После окисления отделяли катализатор центрифугированием и далее использовали для окисления свежей порции модельной смеси. Процесс повторяли пять циклов, после чего отработанный катализатор промывали ацетонитрилом от остатков адсорбированного сульфона, высушивали при пониженном давлении и температуре 80°С в течение 4 ч. Согласно результатам элементного анализа и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, содержание молибдена и

текстурные свойства катализатора сохраняются, что свидетельствует о стабильности катализатора в условиях процесса окисления.

Таким образом, проведен синтез катализатора на основе силикагеля марки АСКГ, содержащего два типа активных центров. Состав полученного катализатора исследован комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ИК-спектроскопия, элементный анализ. Сравнительная оценка активности полученных катализаторов на примере окисления модельной смеси ДБТ показывает, что сочетание двух типов активных центров (сульфо-групп и гептамолибдат аниона) позволяет существенно улучшить результаты по сравнению с катализаторами, содержащими только один тип каталитического центра. Наличие сульфо-групп позволяет минимизировать вымывание гептамолибдата аммония с поверхности носителя таким образом, что активность катализатора сохраняется при 5 циклах окисления. Исследованы основные факторы, оказывающие влияние на процесс окисления: количество окислителя и катализатора, температура, время реакции, природа сернистого субстрата. В оптимальных условиях (температура – 80°C, мольное соотношение пероксид водорода : сера – 6:1, массовая доля катализатора ГМА/SiO₂-SO₃H – 0.5 мас.%) полного окисления дибензотиофена удается достичь уже за 30 мин. Использование в качестве носителя промышленно доступного силикагеля упрощает возможное последующее масштабирование процесса.

3.2. Каталитические системы для окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха²

Выбор катализатора для процесса окислительного обессеривания зависит от ряда параметров, среди которых ключевым является тип

² При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Argam V. Akopyan, Raman A. Mnatsakanyan, Ekaterina A. Eseva, David A. Davtyan, Polina D. Polikarpova, Maxim O. Lukashov, Ivan S. Levin, Kirill A. Cherednichenko, Alexander V. Anisimov, Anna M. Terzyan, Artur M. Agoyan, and Eduard A. Karakhanov.** *New Type of Catalyst for Efficient Aerobic Oxidative*

используемого окислителя. В свою очередь, выбор окислителя обусловлен рядом факторов: исходным содержанием серы, природой сырья и серосодержащих соединений, требованиями по температуре, наличием в сырье олефинов и т.д. Поэтому развитие технологии окислительного обессеривания сопряжено с использованием различных окислителей в зависимости от конкретной задачи. В литературе известно применение различных окислителей для процесса окислительного обессеривания, среди которых следует выделить: неорганические окислители [36], органические пероксиды [34,83,277,278], пероксид водорода [84,170], озон [279,280], молекулярный кислород [32,281,282], а также кислород воздуха [123,283,284]. Использование пероксида водорода в качестве окислителя позволяет проводить окислительное обессеривание в мягких условиях (температура до 80°C), что минимизирует протекание побочных реакций окисления углеводородных компонентов нефтяных фракций и дает возможность избегать негативного воздействия на очищаемый продукт. Другим преимуществом пероксида водорода является образование воды в качестве побочного продукта, что существенно облегчает решение вопросов, связанных с воздействием процесса окислительного обессеривания на окружающую среду. Эти аспекты обуславливают интерес в литературе к пероксиду водорода и большое количество работ на данную тематику. Вместе с тем применение пероксида водорода все же имеет существенный недостаток. Поскольку содержание серы в добываемом углеводородном сырье с каждым годом растет, потребность в пероксиде водорода значительно возрастает. Это

Desulfurization Based On Tungsten Carbide Synthesized by the Microwave Method. ACS Omega, 2022. Vol. 7. № 14. P. 11788 – 11798.

2. Eseva E., Lukashov M., Cherednichenko K., Levin I., **Акopyan A.** *Heterogeneous catalysts containing an anderson-type polyoxometalate for the aerobic oxidation of sulfur-containing compounds. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2021. Vol. 60. № 39. P.14154–14165.*

3. E. A. Eseva, **A. V. Акopyan**, N. A. Sinikova, and A. V. Anisimov. *In situ generated organic peroxides in oxidative desulfurization of naphtha reformat. Petroleum Chemistry, 2021. Vol. 61. № 4. P.472–482.*

4. Eseva E., **Акopyan A.**, Schepina A., Anisimov A., Maximov A. *Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts. Catalysis Communications, 2021. Vol. 149. P. 106256.*

5. Eseva E.A., **Акopyan A.V.**, Anisimov A.V., Maksimov A.L. *Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock Using Oxygen as Oxidizing Agent (a Review). Petroleum Chemistry, 2020. Vol. 60. № 9. P. 979-990.*

усложняет масштабирование технологии окислительного обессеривания на основе пероксида водорода, поскольку в промышленных масштабах общая стоимость очистки сырья даже такого относительно недорогого окислителя становится непомерно высокой.

В связи с этим наиболее интересным с практической точки зрения является использование кислорода воздуха, который является наиболее доступным из исследованных окислителей. Это привело к увеличению числа работ, посвященных разработке каталитических систем для окисления соединений серы кислородом воздуха [285].

Комплексы металлов в частности, фталоцианины железа и кобальта [157,286], используют в качестве катализаторов окисления сернистых субстратов, позволяющих достичь высокой конверсии ДБТ (более 90%). Однако применение таких катализаторов ограничено из-за их высокой стоимости, поэтому представляют интерес оксиды переходных металлов, способные катализировать аэробное окисление сероорганических субстратов. Ранее было показано успешное использование оксидов меди и цинка, модифицированных оксидом молибдена, в качестве катализаторов окисления производных дибензотиофена с выходами более 80% [128,133]. Ключевым недостатком таких систем является высокая температура реакции (более 350°C). Это, с одной стороны, удорожает очистку из-за высоких энергозатрат, а с другой стороны, снижает селективность процесса за счет увеличения скорости побочных реакций окисления углеводородных компонентов. Использование полиоксометаллатов в качестве катализаторов аэробного окисления позволяет значительно снизить температуру реакции (до значения ниже 150 °C) [198,287] и в настоящее время полиоксометаллаты зачастую используются для окисления серосодержащих соединений молекулярным кислородом. В настоящем разделе приведены примеры использования каталитических систем, позволяющих проводить аэробное окисление серосодержащих субстратов в относительно мягких условиях (температура до 150°C).

3.2.1 Применение полиоксометаллатов в качестве катализаторов аэробного окисления сероорганических соединений

Полиоксометаллаты (ПОМ) — универсальные катализаторы окисления, получившие широкий интерес в связи с высокой активностью в присутствии кислорода или воздуха [288,289]. Преимуществом полиоксометаллатов как катализаторов аэробного окисления перед другими системами является многофункциональный активный центр, содержащий протоны, атомы кислорода и металлов. Использование ПОМ в качестве катализаторов в ОО рассматривается в литературе [148,287,290]. Однако в этих исследованиях в качестве окислителя используется молекулярный кислород, что может привести к более высоким скоростям неселективных радикальных реакций окисления углеводов, а также приводит к удорожанию такого процесса.

В данном разделе приведены результаты исследования окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха в качестве окислителя в мягких условиях в присутствии полиоксометаллатов типа Андерсона [199]. Было исследовано влияние природы центрального гетероатома в полианионе $[X^{(III)}Mo_6O_{24}H_6]^{y-}$, где $X = Cr, Fe, Co$, на эффективность окисления дибензотиофена в модельной смеси, а также изучена роль катиона четвертичного аммония и природы растворителя на конверсию ДБТ.

Синтез полиоксометаллатов проводили по известным в литературе методикам [197]. Для приготовления катализатора, содержащего катион четвертичного аммония, проводили анионный обмен соли четвертичного аммония и синтезированного полиоксометаллата в соответствии с [198]. Полученные катализаторы охарактеризованы методами ИК, РФЭС, элементного анализа, РФА.

Полученные данные элементного анализа фактического содержания металлов в катализаторе согласуются с теоретически рассчитанными значениями (табл. 3.27).

Таблица 3.27. Содержание молибдена и гетероатома в катализаторе согласно результатам элементного анализа.

Полиоксометаллат	Рассчитанные значения, % масс.		Фактические значения, % масс.	
	<i>Молибден</i>	<i>Гетероатом</i>	<i>Молибден</i>	<i>Гетероатом</i>
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$	53,7	4,8	51,48±0,09	4,57±0,09
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{FeMo}_6\text{O}_{24}$	53,5	5,2	52,86±0,11	4,89±0,08
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}$	53,4	5,5	53,22±0,1	5,21±0,11
$(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_3\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$	30,8	2,8	29,97±0,1	2,53±0,07
$(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_3\text{H}_6\text{FeMo}_6\text{O}_{24}$	30,7	2,9	30,38±0,13	2,7±0,14
$(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}$	30,7	3,1	30,48±0,08	2,98±0,08

ИК спектры $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_3[\text{X}(\text{III})\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ с различными переходными металлами в гетероатоме $\text{X} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ и гексадецилтриметиламмоний катионом приведены на рис. 3.131 (А). Полианион типа Андерсона имеет следующие характерные полосы поглощения в области 869, 907, 933 см^{-1} , соответствующие терминальной группе $\text{Mo}=\text{O}$, и 603, 648 см^{-1} , соответствующие характерным полосам мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ [197]. Область 2850-2918 см^{-1} отвечает за валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в алифатическом ряду, а 1467 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям катиона четвертичного аммония. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об образовании катализаторов, содержащих катион четвертичного аммония и полианион типа Андерсона.

Аналогичные характеристические полосы наблюдаются в полиоксометаллате с разными катионами четвертичного аммония (рис. 3.131 (б) и (в)). Спектральные данные свидетельствуют о том, что реакция обмена не влияет на структуру полиоксометаллата. Область 2840-2920 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$ в алифатическом ряду, интенсивность пика связи $\text{C}-\text{H}$ снижается и становится менее выраженной при уменьшении длины углеводородной цепи. Полосы при 1425-1469 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$ в катионе четвертичного аммония.

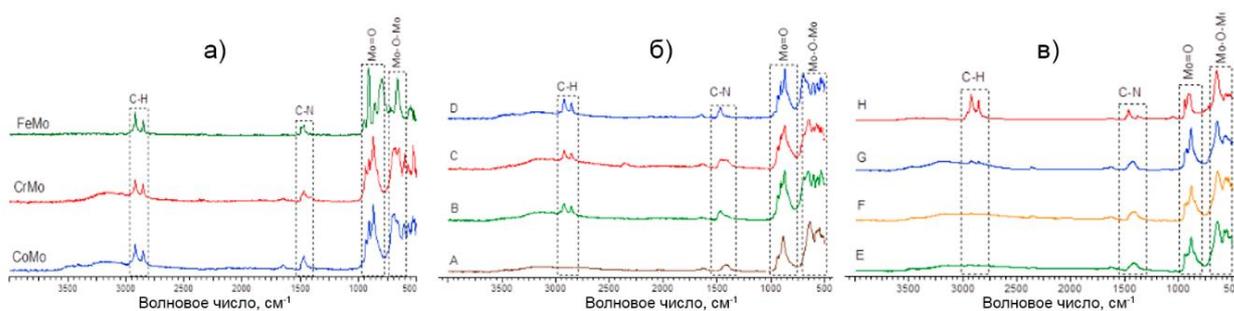


Рисунок 3.131. а) ИК спектры $(C_{19}H_{42}N)_3[X(III)Mo_6O_{24}H_6]$, где $X = Fe, Cr, Co$; б) и в) ИК-спектры $(NR_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6]$, где $A=C_6H_{13}N(CH_3)_3$, $B=C_{12}H_{25}N(CH_3)_3$, $C=C_{14}H_{29}N(CH_3)_3$, $D=C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$, $E=(C_2H_5)_4N$, $F=(C_4H_9)_4N$, $G=(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2$, $H=(C_{12}H_{25})_4N$.

Кроме того, полиоксометаллат состава $(C_{19}H_{42}N)_3H_6CoMo_6O_{24}$ (далее CoMo) был исследован методом РФС для изучения химического состава и электронной структуры, спектры Co2p и Mo3d высокого разрешения представлены на рис. 3.132 (а) и (б) соответственно. Спектры Co2p демонстрируют две спин-орбитали $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ с двумя соответствующими спутниками. пики при 780,3 и 796,1 эВ для Co2p указывают на степень окисления Co^{3+} , а пики при 781,4, 797,2 эВ относятся к Co^{2+} . Профиль Mo3d имеет двойные пики, соответствующие орбиталям $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, связанные со смешанной валентностью молибдена Mo^{5+} и Mo^{6+} . Пики Mo3d при энергиях связи 232,1 и 235,3 эВ идентифицированы как высокие степени окисления Mo^{6+} , а небольшие пики при 230,9 и 233,8 эВ могут быть отнесены к Mo^{5+} . Результаты РФЭС подтверждают образование смешанновалентного состояния молибдена, что согласуется с литературными данными [283,291].

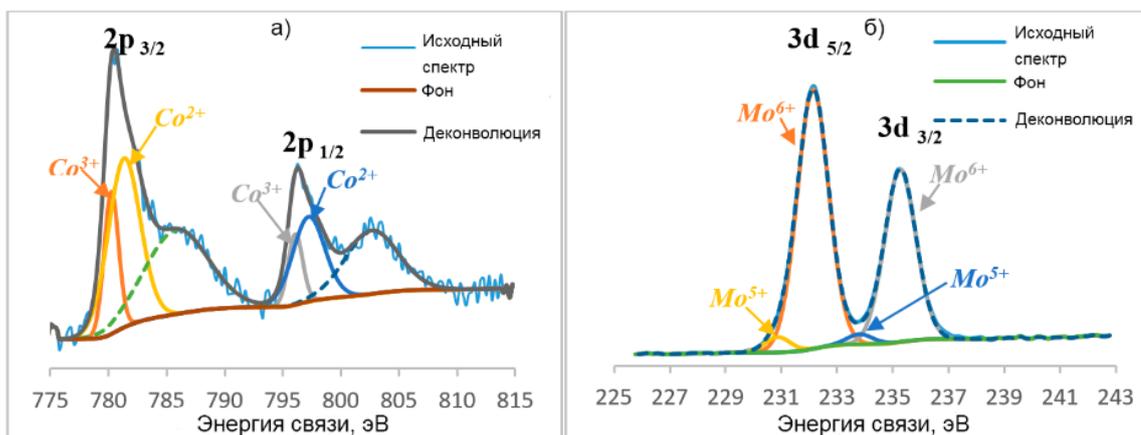


Рисунок 3.132. РФЭС-спектры $(C_9H_{42}N)_3H_6CoMo_6O_{24}$: профили а) $Co2p$ и б) $Mo3d$.

В присутствии синтезированных полиоксометаллатов проводили аэробное окисление модельной смеси дибензотиофена в открытой системе путем барботирования воздуха через модельную смесь.

Как показано на рис. 3.133 (а), ДБТ может быть полностью окислен воздухом при $120^{\circ}C$ в присутствии синтезированных катализаторов, которые были протестированы с цетилтриметиламмоний катионом. Для сравнения, при окислении воздухом в отсутствие катализатора конверсия ДБТ составляет 3%, а в присутствии аммонийной формы катализатора $((NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24})$ (обозначено как $(NH_4)CoMo$) составляет 23% за 2 часа. В присутствии $CoMo$ полиоксометаллата, содержащего катион четвертичного аммония, можно добиться полного окисления ДБТ за 1 час. Скорость окисления ДБТ увеличивается в ряду катализаторов $CoMo > FeMo > CrMo$, что согласуется с литературными данными [292,293]. Наибольшую каталитическую активность под действием воздуха показал $CoMo$ - катализатор, который был использован в дальнейших исследованиях.

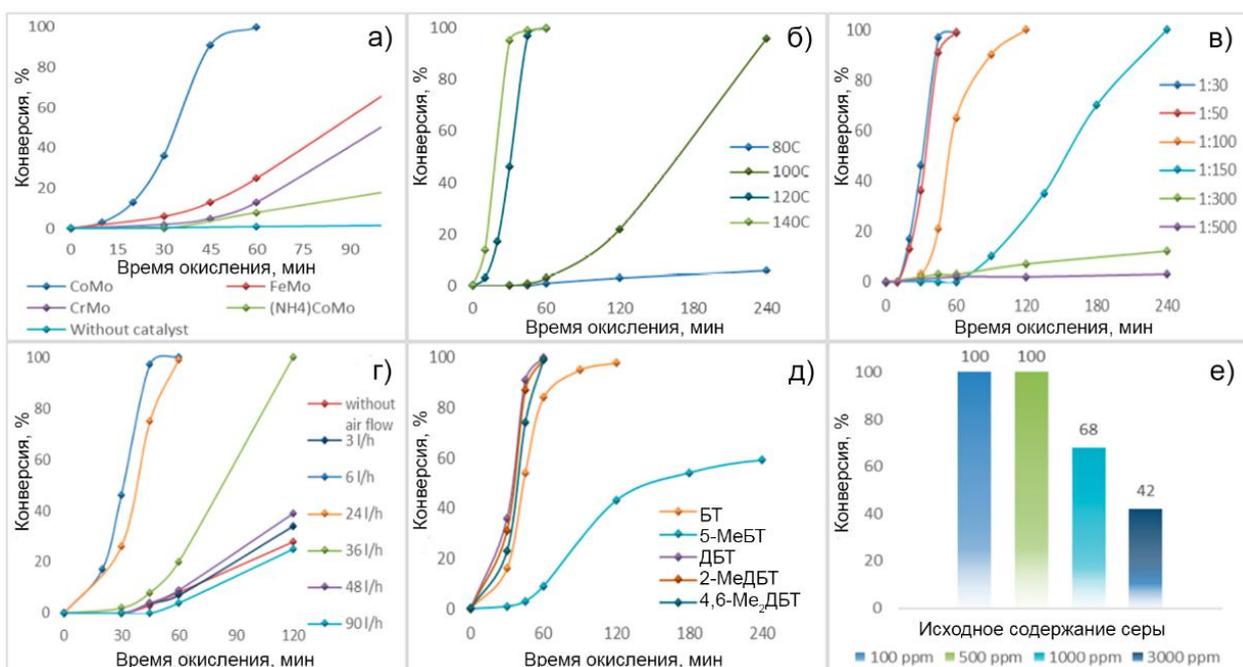


Рисунок 3.133. (а) Влияние природы гетероатома (120°C , S:катализатор = 30:1 (моль/моль), 6 л/ч скорость потока воздуха); (б) Влияние температуры (S:катализатор = 30:1 (моль/моль), 6 л/ч); (в) Влияние количества катализатора (120°C , 6 л/ч); (г) Влияние скорости потока воздуха (120°C , S:катализатор 30:1 (моль/моль)); (д) Влияние природы серосодержащих соединений (120°C , S: катализатор = 50:1 (моль/моль), 6 л/ч); (е) Влияние начального содержания серы (120°C , S:катализатор = 50:1 (моль/моль), 6 л/ч, 60 мин).

Катион четвертичного аммония играет важную роль в каталитической активности полиоксометаллата в окислении ДБТ воздухом [150,294]. Для изучения влияния природы катиона четвертичного аммония на конверсию ДБТ использовали различные коммерчески доступные моно-, ди- и тетразамещенные соли четвертичного аммония. В таблице 3.28 представлен обзор катионов четвертичного аммония в структуре полиоксометаллата, испытанных в качестве катализаторов окисления.

Таблица 3.28. Роль четвертичного катиона аммония в активности катализатора. Условия реакции: 120°C, S : катализатора = 50:1(моль/моль), 6 л/ч, 60 мин.

Тип	Катион	Конверсия ДБТ, %
три метильные группы	$C_6H_{13}N(CH_3)_3$	22
	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3$	73
	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3$	79
	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$	100
две метильные группы	$(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2$	96
без метильных групп	$(C_2H_5)_4N$	71
	$(C_4H_9)_4N$	85
	$(C_{12}H_{25})_4N$	100

Увеличение длины углеводородной цепи приводит к увеличению скорости окисления ДБТ в модельной смеси и достигает 22% конверсии с гексилтриметильным катионом и 100% с гексадецилтриметильным катионом за 60 мин. Данные результаты могут быть следствием влияния катиона четвертичного аммония на скорость диффузии субстрата к активным центрам катализатора. Тетразамещенные катионы, не содержащие метильных групп, в целом показывают лучшие результаты. Увеличение длины углеводородной цепи в тетразамещенном катионе четвертичного аммония, не содержащем метильных групп, также приводит к увеличению конверсии ДБТ. Следует отметить, что благодаря высокой степени гидрофобности алкилзамещенного катализатора снижаются массодиффузионные ограничения в реакционной системе, что облегчает транспорт серосодержащих субстратов к активным центрам катализатора. Сочетание катиона четвертичного аммония, содержащего длинные алкильные цепи с полиоксометаллат-анионом, позволяет существенно улучшить результаты аэробного окисления дибензотиофена по сравнению с исходной аммонийной формой полиоксометаллата.

Повышение температуры реакции приводит к значительному увеличению скорости окисления субстрата (рис. 3.133(б)). Модельная смесь ДБТ может быть полностью окислена до соответствующего сульфона при 120°C и 140°C, тогда как при 100°C окисление протекает значительно медленнее, что, по-видимому, может быть следствием резкого снижения

скорости образования алкилпероксидов при данной температуре. За первые 30 мин реакции конверсия ДБТ составляет 95% при 140°C и только 46% при 120°C. Однако повышение температуры реакции до 140°C может привести к побочным реакциям окисления углеводородов и, как следствие, снижению селективности окисления, поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана температура 120°C.

Дозировка катализатора также оказывает значительное влияние на конверсию дибензотиофена. Конверсия ДБТ резко возрастает при мольном соотношении катализатор : сера 1:100 и позволяет достичь конверсии 65% за 60 мин. Дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к увеличению конверсии до 100 % за то же время. При мольных количествах катализатор : сера 1:30 и 1:50 значения конверсии субстрата практически не отличаются (рис. 3.133 (в)). Это свидетельствует о том, что при соотношении 1:50 все активные центры катализатора заняты молекулами субстрата и лимитирующей стадией уже является не диффузия субстрата к активным центрам катализатора, а возможно, образование алкилпероксидов при действии кислорода воздуха.

При проведении процесса в открытой системе важным параметром является скорость барботажа воздуха, так как его при низких скоростях реакция может замедляться. При высоких скоростях уменьшается время контакта воздушного пузырька с модельной смесью, вследствие чего лишь незначительное количество кислорода успевает продиффундировать к границе раздела фаз и эффективность расхода окислителя существенно снижается. Результаты окисления модельной смеси при различной скорости потока воздуха приведены на рис. 3.133(г). Отмечено, что при расходе более 36 л/ч происходит интенсивное разбрызгивание модельной смеси в реакционной системе. Из-за высокой скорости барботирования кислород, поступающий в систему, не успевает продиффундировать к границе раздела фаз для взаимодействия с субстратом, что приводит к снижению конверсии ДБТ. При подаче воздуха ниже 3 л/ч потери окислителя минимальны, но количества

кислорода недостаточно для окисления ДБТ в данных условиях. При отсутствии барботирования воздуха в реакционную систему и окисления ДБТ только за счет воздушной фазы над модельной смесью также наблюдается низкая скорость окисления, свидетельствующая о важности распределения воздуха в модельной смеси для минимизации фазовых ограничений. Наилучшей скоростью потока воздуха для окисления ДБТ является расход 6 л/ч, при котором достигается 100% конверсия за 60 мин. Такая скорость барботирования минимизирует возможность потери окислителя и он более эффективно расходуется в системе за счет более длительного контакта с модельной смесью.

Изучено также окисление воздухом в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона различных конденсированных производных тиофена (рис. 3.133(д)). Конверсия дибензотиофена и его производных достигает 100% за 60 мин, что говорит о минимальном влиянии стерических факторов на процесс окисления. При длительном времени реакции удается также достичь 100%-ной конверсии бензотиофена. Скорость окисления воздухом серосодержащих соединений снижается в ряду ДБТ > 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ) > 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) > бензотиофен (БТ) > 5-метилбензотиофен (5-МБТ), что коррелирует с литературными данными [295].

Увеличение содержания серы от 100 до 3000 ppm приводит к снижению скорости окисления ДБТ в соответствующий сульфон (рис. 3(е)). По-видимому, это связано с дезактивацией каталитически активных центров за счет адсорбции соответствующего сульфона на поверхности катализатора. Следует отметить, что сульфен ДБТ не растворяется в модельной смеси.

Сравнение активности полученного катализатора с известными в литературе аналогами показывает, что синтезированный катализатор проявляет большую активность и позволяет достигать исчерпывающего окисления дибензотиофена за короткое время реакции в мягких условиях (табл. 3.29).

Таблица 3.29. Различные каталитические системы для полного окисления ДБТ.

Катализатор	Растворитель	окислитель	Условия реакции		Ссылка
			Температура, °С	Время, ч	
$Q^*_3H_3V_{10}O_{28}$	Декалин	кислород	90	7	[148]
$Q^*_5H_4PV_{14}O_{42}$	Декалин	кислород	100	3	[290]
$Q^*_5Mo_6O_{24}$	Декалин	кислород	80	8	[287]
$Q^*_3Co(OH)_6Mo_6O_{18}$	Декалин	кислород	80	7	[198]
$Q^*_5[PMo_{10}V_2O_{38}(O_2)_2]$	Декалин	кислород	70	4	[150]
$Q^*_7[PW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2]$	Декалин	кислород	90	6	[294]
$Q^*_3HIV_9O_{28}$	Декалин	кислород	90	6	[295]
$(NH_4)_5H_6PV_8Mo_4O_{40}$	Декалин	кислород	100	6	[296]
$PMo_6W_6O_{40}@MOF-199@MCM-41$	<i>n</i> -октан	кислород	80	3	[297]
$Co-PMo_6W_6O_{40}@MOF-199@MCM-41$	<i>n</i> -октан	кислород	80	3	[292]
$[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]_xNa_{5-x}IMo_6O_{24}$	Декалин	кислород	100	8	[298]
$CNC@PIL@[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$	Декалин	воздуха	80	6	[283]
$Q^*_3H_3V_{10}O_{28}/3Dg-C_3N_4$	Додекан	воздуха	120	6	[154]
$MoO_x/MC-600$	Додекан	воздуха	120	6	[291]
$(C_{19}H_{42}N)_3H_6CoMo_6O_2$ 4	Декалин	воздуха	120	1 (100%)	Эта работа

Q^* - катион четвертичного аммония

При повторном использовании катализатора его активность снижается на 25% на втором цикле, тогда как на четвертом цикле он полностью дезактивируется. Возможная причина дезактивации катализатора, как отмечалось выше, может быть связана с экранированием активных центров катализатора адсорбированным на его поверхности сульфеном. Это подтвердили результаты использования регенерированного катализатора, в случае которого 100% конверсия ДБТ была достигнута в течение 5 циклов при окислении модельной смеси в стандартных условиях. Хроматограмма промывочного раствора ацетона содержит пик дибензотиофен сульфена. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основной причиной дезактивации катализатора является адсорбированный на поверхности сульфен ДБТ.

Согласно данным элементного анализа содержание молибдена и кобальта составляет 30,52 масс. % и 2,98 масс. % соответственно (до окисления), а после 5 циклов окисления/регенерации массовое содержание молибдена и кобальта составляет 30,27 % и 3,00 % соответственно. Этот результат свидетельствует о сохранении состава полиоксометаллата после реакции окисления и регенерации.

Окисление дибензотиофена проводили также в модельных смесях, содержащих различные растворители. Установлено, что при использовании в качестве растворителей декалина и кумола достигается 100% конверсия ДБТ, при этом в модельных смесях додекана и тетралина отсутствуют продукты окисления ДБТ. Данный факт может быть связан со способностью растворителя к образованию алкилпероксидов в присутствии кислорода воздуха. Декалин и кумол содержат третичные атомы углерода, которые могут легко генерировать гидропероксиды (интермедиаты), образующиеся *in situ* под действием кислорода [299]. Как известно, алкилгидропероксиды являются высокореакционноспособными частицами, проявляющими активность по отношению к сероорганическим соединениям [300]. Результаты хромато-масс-спектрографии модельных смесей после аэробного окисления подтверждают это предположение (табл. 3.30).

Таблица 3.30. Полученные продукты окисления методом хроматомасс-спектрометрии.

Растворитель	Продукт	Массовое содержание, %
Декалин	Декалин - <i>транс</i>	39,1
	Д	59,26
	Спирты	1,27
	кетоны	0,31
	Метилдекалин и его изомеры	0,06
	<i>Всего</i>	<i>100</i>
Тетралин	Тетралин	98,52
	Нафталин	1,2
	Дибензотиофен	0,28
	<i>Всего</i>	<i>100</i>
кумол	кумол	98,4
	Бензол, пропил-, этил-,	0,07
	Гидропероксид	0,84
	Бензолметанол	0,62
	ацетофенон	0,07
	<i>Всего</i>	<i>100</i>
Додекан	Додекан	96,21
	Декан , ундекан , тридекан	3,47
	додеканол	0,03
	Дибензотиофен	0,29
	<i>Всего</i>	<i>100</i>

На основании полученных данных предложена возможная схема окисления дибензотиофена в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона (рис.3.134). Молекула кислорода адсорбируется на атоме молибдена и окисляет Mo^{5+} до Mo^{6+} . Далее декалин с третичным атомом углерода координируется на окисленном полиоксометаллате и под действием кислорода образует гидропероксиды. В присутствии гидропероксидов полиоксометаллаты могут образовывать металл-диоксочастицы, которые действуют как источник активного кислорода, координированный ДБТ в активном центре металл-диоксо-частиц окисляется до сульфона, а полиоксометаллат восстанавливается. Полиоксометаллат окисляется новой молекулой кислорода и начинает новый каталитический цикл.

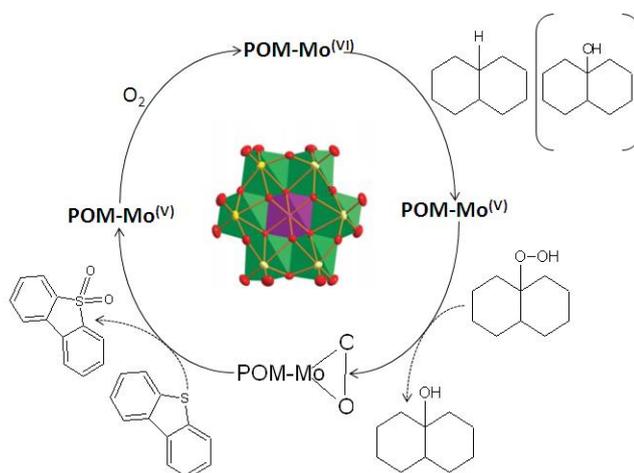


Рисунок 3.134. Предполагаемая схема окисления ДБТ воздухом в присутствии полиоксометаллатов типа Андерсона

Таким образом, катализаторы, представляющие собой полиоксометаллаты типа Андерсона, способны ускорять окисление серосодержащих соединений кислородом воздуха в мягких условиях за достаточно короткий промежуток времени - до 1 часа. Высокую каталитическую активность проявляет полиоксометаллат с кобальтом в качестве гетероатома. Ключевой стадией окисления серосодержащего соединения является образование алкилпероксидов из растворителя за счет смешанной валентности ионов молибдена в полиоксометаллате типа Андерсона, катализатор стабилен в условиях окисления и сохраняет свою активность в течение не менее 5 циклов окисления-регенерации.

3.2.2 Имобилизованные полиоксометаллаты в качестве катализаторов аэробного окисления сероорганических соединений

Несмотря на высокую каталитическую активность, использование чистых полиоксометаллатов малоэффективно из-за малой площади поверхности ($<10 \text{ м}^2/\text{г}$), сложности разделения и повторного использования, частичной растворимости в полярных растворителях, что может приводить к выщелачиванию каталитически активных центров [294,301]. Для преодоления указанных ограничений и улучшения каталитических свойств активную фазу иммобилизуют на поверхности носителя. Иммобилизация ПОМ на мезопористых материалах (в том числе MCM-41, SBA-15) потенциально имеет

большие перспективы в качестве стратегии синтеза современных катализаторов [153,302,303].

В литературе описаны различные методы иммобилизации ПОМ, в том числе применение физической адсорбции или химической прививки [304–307]. Гетерогенные катализаторы, приготовленные методом пропитки, проявляют хорошую каталитическую активность и сравнительно легко синтезируются [201,308]. К сожалению, такой подход не всегда обеспечивает прочное связывание активной фазы с носителем, что может приводить к потере активной каталитически активных центров как во время проведения окисления, так и при регенерации катализатора [309]. Решением проблемы может стать химическая прививка функциональных групп на поверхность мезопористых материалов, что обеспечивает прочное прикрепление полиоксометаллата к материалу носителя [310]. Кроме того, иммобилизация ПОМ на функционализированной поверхности носителя может обеспечить равномерное распределение активных частиц, что значительно упрощает диффузионные ограничения [302]. В работах [117,311] изучалось использование аминифункционированной поверхности мезопористых материалов и было показано, что аминосилилирование мезопористого материала с последующим протонированием позволяет получать ковалентно связанные катионы аммония, которые в дальнейшем связываются с полиоксометаллатным анионом посредством электростатического взаимодействия. Гидрофильность мезопористого материала и гидрофобность растворителя и субстрата ограничивают массоперенос, что, в свою очередь, негативно влияет на скорость процесса окисления [312]. Кинетику массопереноса можно улучшить, используя в качестве катионообразующих частиц ионные жидкости [232,313,314]. Модификация мезопористой силикатной поверхности N-метилимидазолом обеспечивает хорошую смачиваемость модельного топлива, что свидетельствует о гидрофобной природе полученного катализатора [202]. Перечисленные исследования демонстрируют различные методы иммобилизации полиоксометаллатов типа

Кеггина на мезопористых силикатах и их использование в качестве катализаторов для процесса окислительного обессеривания. Однако в литературе отсутствуют исследования иммобилизованных полиоксометаллатов типа Андерсона как потенциально интересных катализаторов аэробного окисления серосодержащих субстратов.

В настоящем разделе приведены результаты исследований по разработке высокоэффективных катализаторов, синтезированных иммобилизацией полиоксометаллата типа Андерсона на поверхности мезопористого силиката SBA-15, функционализированного различными органическими группами [200].

Синтезированные новые гетерогенные катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, иммобилизованных на поверхности мезопористого носителя SBA-15, схематично представлены на рис. 3.135.

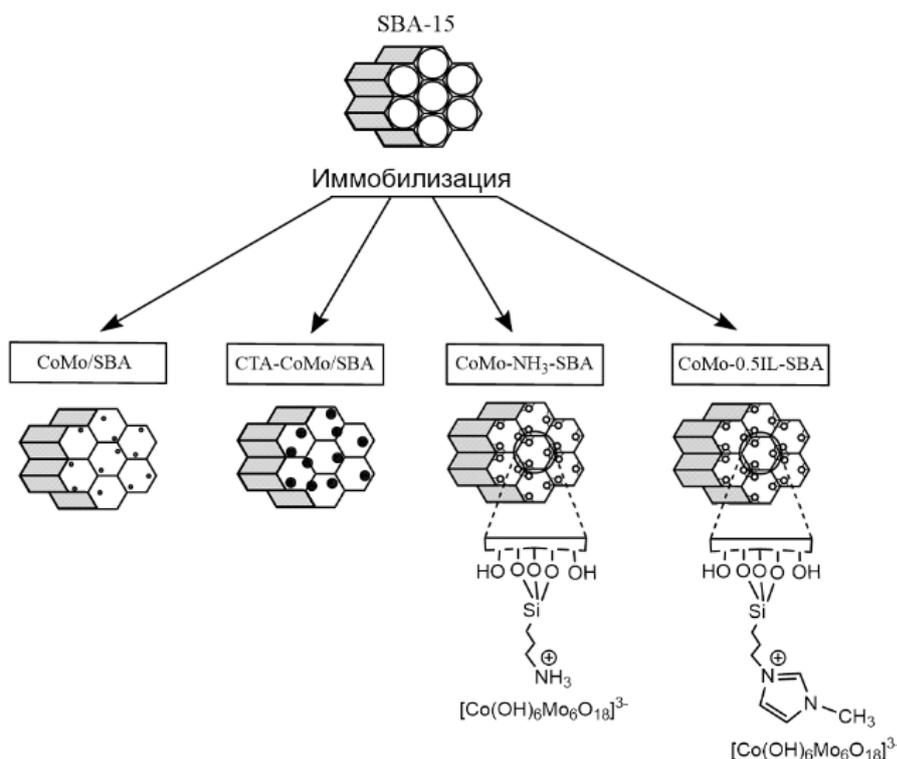


Рисунок 3.135. Схема иммобилизации полиоксометаллата типа Андерсона на носителе SBA-15

Использовали два метода иммобилизации ПОМ: пропитку и химическую прививку с предварительной модификацией поверхности носителя аминогруппой или N-метилимидазолом. Катализаторы CoMo/SBA и

СТА-СoMo/SBA были синтезированы методом, включающим пропитку и соосаждение соответственно из аммонийной соли или из соли, содержащей цетилтриметиламмоний катион соответственно. Модификацию поверхности мезопористого материала проводили по стандартным методикам с использованием коммерчески доступных линкеров: (3-аминопропил) триэтоксисилана и продукта алкилирования (3-хлорпропил) триэтоксисилана и N-метилимидазола [117,315]. Материалы с ковалентно связанными катионами аммония и имидазолия были синтезированы методом химической прививки с последующей иммобилизацией полиоксометаллата типа Андерсона и получением катализаторов CoMo-NH₃-SBA (рис. 3.136) и CoMo-0,5IL-SBA (рис. 3.137) соответственно.

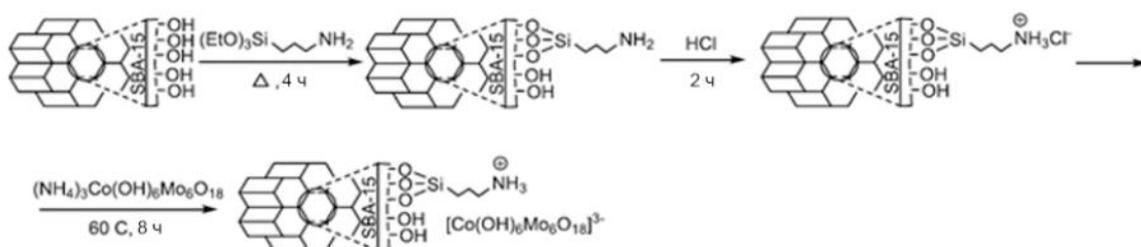


Рисунок 3.136. Синтез катализатора CoMo-NH₃-SBA

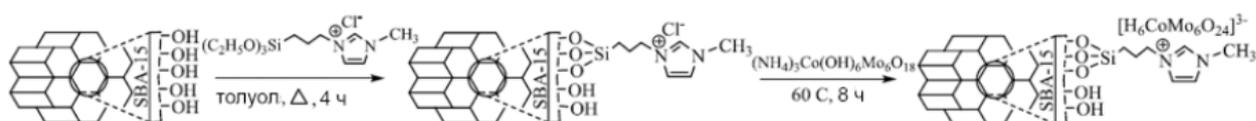


Рисунок 3.137. Синтез катализатора CoMo-0,5IL-SBA

Полученную серию гетерогенных катализаторов синтезировали с одинаковой загрузкой полиоксометаллата. Хорошая сходимость расчетных значений массовой доли молибдена и полученных фактически методом элементного анализа подтверждает состав синтезированных катализаторов (табл. 3.31).

Таблица 3.31. Элементный анализ полученных катализаторов

Образец	Молибден, wt. %		Кобальт, wt. %		ПОМ ^a , масс. %
	Расчет	Факт	Расчет	Факт	
CoMo/SBA	16,01	15,93	1,64	1,59	27,62
СТА-CoMo/SBA	16,85	16,52	1,72	1,64	28,49
CoMo-NH ₃ -SBA	16,36	16,27	1,67	1,65	28,66
CoMo-0.5IL-SBA	16,22	16,11	1,66	1,60	27,79
CoMo-0.5IL-SBA (per)		16,08		1,59	27,62

^a рассчитано по данным элементного анализа

Результаты РФА приведены на рис. 3.138. Малые углы на рисунке 3.138а имеют три характерных дифракционных пика: сильный (2θ около 1°) для d_{100} и два более слабых (2θ около $1,5^\circ$ и $1,8^\circ$) для d_{110} и d_{200} . соответственно. Такой спектр связан с упорядоченной гексагональной решеткой *рбтт* мезопористой структуры SBA-15 [202]. Согласно данным РФА можно утверждать, что поверхность SBA-15 была успешно функционализирована при сохранении гексагональной мезоструктуры носителя. Кривые на рис. 3.138b для образцов катализатора, приготовленных методом пропитки (CoMo/SBA), имеют несколько пиков (при 2θ $8-9^\circ$, $11-12^\circ$ и $15-18^\circ$), характерных для полиоксометаллата типа Андерсона [316]. Аналогичная картина наблюдается для СТА-CoMo /SBA, имеющего слабые широкие дифракционные пики, соответствующие полиоксометаллату. Вероятно, это связано с кристаллизацией CoMo в процессе приготовления катализатора и образованием второй фазы на поверхности носителя. Однако на широкоугольных рентгенограммах других образцов (приготовленных методом химической прививки) характерных полиоксометаллатных пиков обнаружено не было. Это означает, что частицы иммобилизованного полиоксометаллата равномерно распределены внутри пор силиката [303].

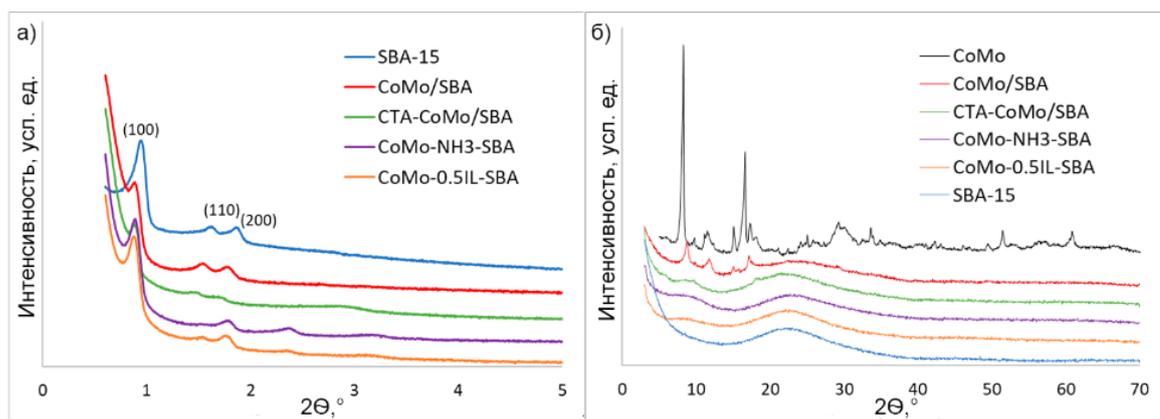


Рисунок 3.138. РФА спектры образцов при низких углах (а) и широких углах (б)

На рис. 3.139а представлены ИК-спектры синтезированных катализаторов, включая полиоксометаллат типа Андерсона, SBA-15, 0,5IL-SBA и CoMo-0,5IL-SBA. Полианионы типа Андерсона содержат характерные полосы при 885 и 920 см^{-1} , соответствующие концевой группе Mo=O, и при 621 и 559 см^{-1} , соответствующие мостиковым связям Mo-O-Mo [197]. Характеристические полосы поглощения SBA-15 при 1045 и 795 см^{-1} относятся к асимметричному и симметричному растяжению Si-O-Si соответственно, а полоса при 960 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям Si-OH [202]. В образцах 0,5IL-SBA и CoMo-0,5IL-SBA наблюдаются пики малой интенсивности при 1560 и 1575 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей C=N и C=C, что указывает на функционализацию поверхности SBA-15 имидазолом. Спектры ИК-Фурье иммобилизованных катализаторов, показанные на рис. 3.139б, аналогичны для всей серии и содержат все упомянутые выше характерные полосы поглощения мезопористого каркаса и колебания связи полианиона типа Андерсона.

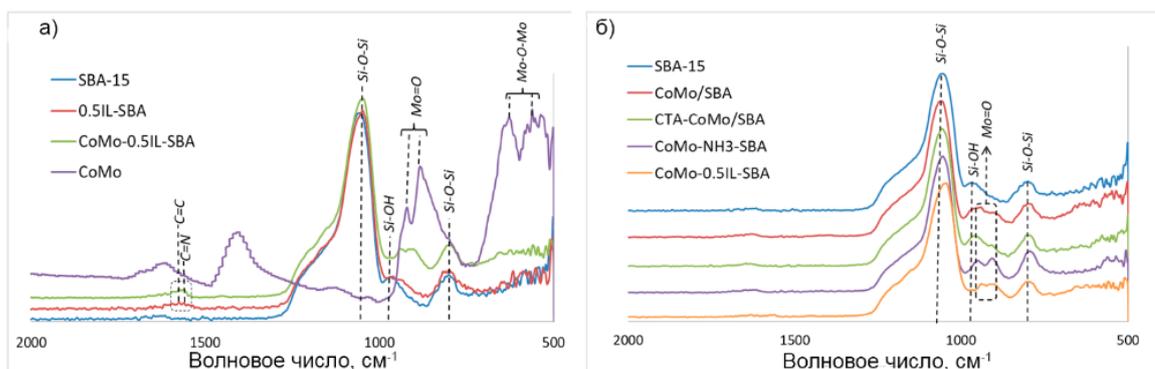


Рисунок 3.139. ИК-Фурье спектры (а) ПОМ, SBA-15, 0,5IL-SBA, CoMo-0,5IL-SBA и (б) образцов синтезированных катализаторов

Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для полученных катализаторов приведены на рис.3.140а, а данные по текстурным характеристикам суммированы в табл.3.32. Все образцы имеют изотермы IV типа с петлей гистерезиса типа H1, характерные для мезопористых материалов [202]. Это также подтверждает предположение, что мезопористая упорядоченная структура осталась неизменной после иммобилизации активной фазы на SBA-15. Количество адсорбированного азота для образцов катализатора меньше, чем для чистого SBA-15, а петля гистерезиса сдвинута в сторону меньшего относительного давления, что указывает на успешное нанесение полиоксометаллатов типа Андерсона на SBA-15 [317]. Форма петли немного отличается для катализатора СТА-CoMo/SBA, что может быть связано с введением в мезопоры крупного катиона цетилтриметиламмония ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$). Распределение пор по размерам, полученное из ветви десорбции, является мономодальным со средним диаметром пор 5,2 нм (рис. 3.140б). Распределение пор по размерам для СТА-CoMo/SBA отличается от других катализаторов и имеет расширение диаметра мезопор с повышенным характером макропор (средний диаметр пор около 9 нм). Площадь поверхности по БЭТ и объем пор катализаторов ниже, чем у чистого SBA-15, что связано с иммобилизацией CoMo на внешней поверхности и внутри пор носителя.

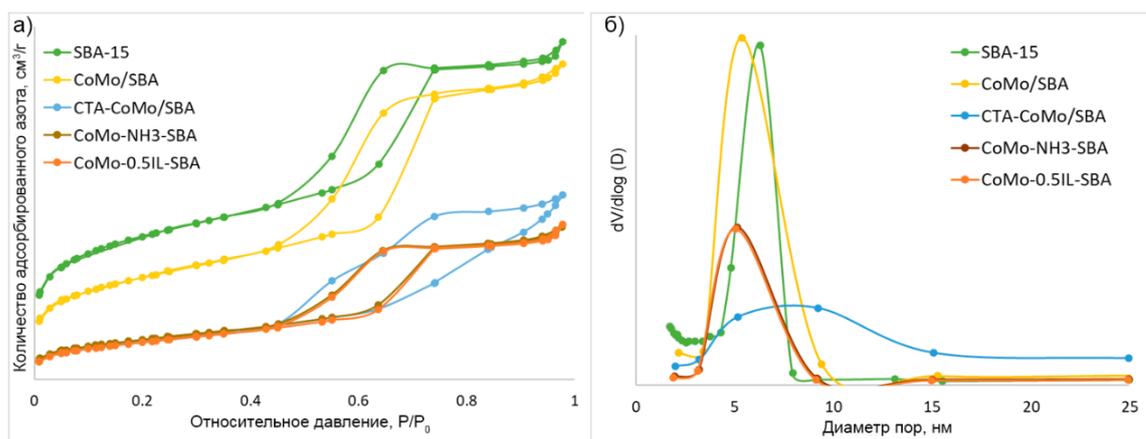


Рисунок 3.140. (а) Изотермы адсорбции-десорбции азота и (б) распределение пор образцов катализатора по размерам

Таблица 3.32. Текстуальные свойства образцов катализатора

Образец	$S_{БЭГ}$ (m^2/g)	Объем (cm^3/g)	Диаметр пор (нм)
SBA-15	710	0,80	6,03
CoMo/SBA	512	0,72	5,25
СТА-CoMo/SBA	198	0,41	6,7
CoMo-NH ₃ -SBA	204	0,34	5,26
CoMo-0.5IL-SBA	196	0,35	5,36

Для установления морфологии синтезированных образцов были сделаны микрофотографии ПЭМ. Структура чистого SBA-15 (рис. 3.141ab) представляет собой высокоупорядоченный массив гексагональных пор. Катализаторы, полученные модификацией поверхности носителя и иммобилизацией полиоксометаллата, сохраняют мезопористую структуру, что свидетельствует об отсутствии влияния способа нанесения на каркас носителя. На рис. 3.141cf видно, что поверхность носителя покрыта мелкими сферическими темными частицами, что указывает на иммобилизацию полиоксометаллата андерсоновского типа внутри каналов. По данным картирования EDX, все химические элементы представлены в материале, что указывает на равномерное распределение полиоксометаллата в каналах носителя (рис. 3.141 hn).

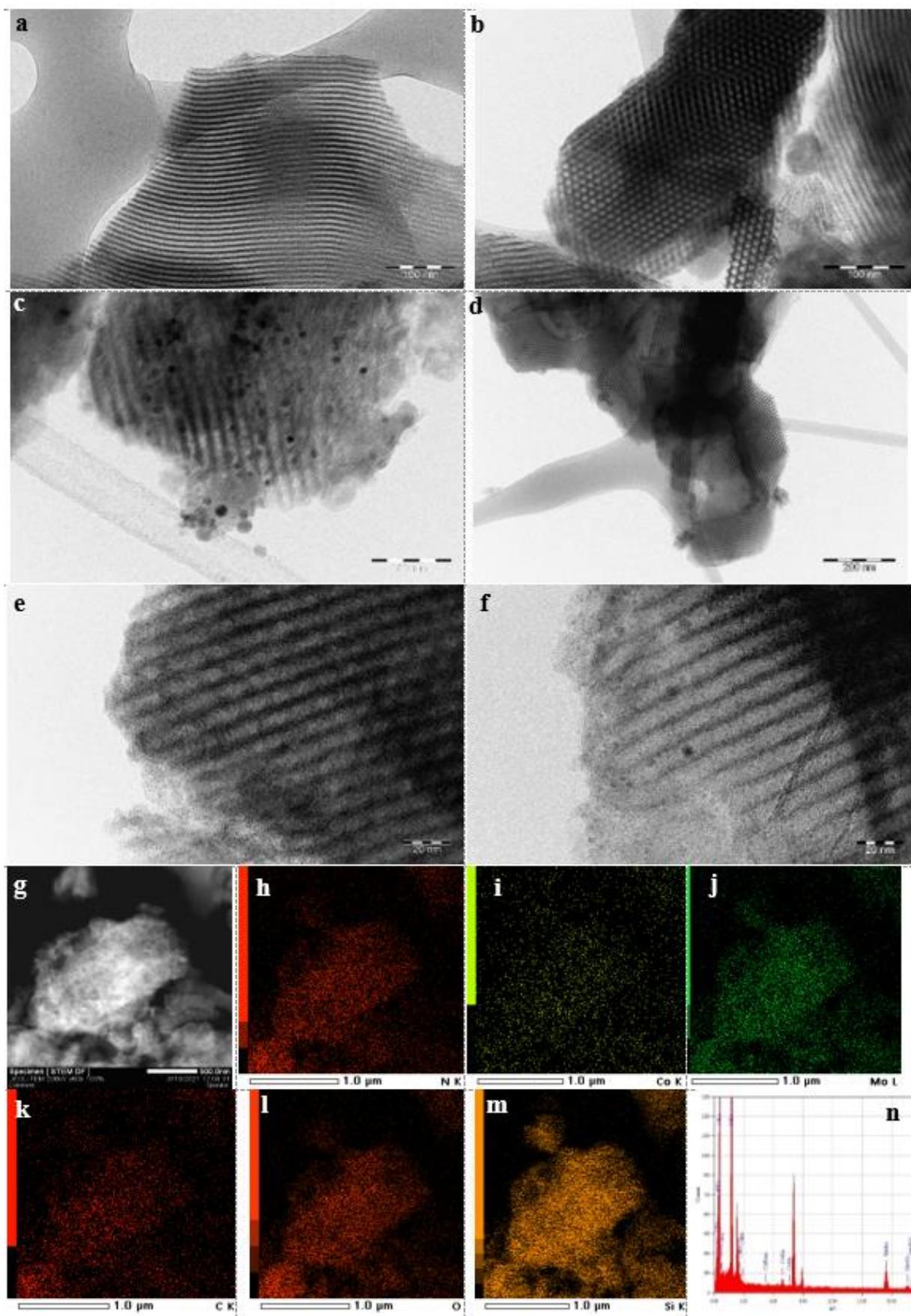


Рисунок 3.141. ПЭМ-изображения (a, b) SBA-15, (c) CoMo/SBA, (d) STA-CoMo/SBA, (e) CoMo-NH₃-SBA, (f) CoMo-0.5IL-SBA, (g) HAADF фото и (h-n) EDX анализ CoMo-0.5IL-SBA

СЭМ-изображения образцов катализатора на рисунке 3.142 показывают морфологию длинных стержней в виде пучков с размером частиц менее 1 мкм. Такая же морфология наблюдается для типичного SBA-15 [318,319]. Синтезированные материалы также имеют типичную морфологию волокнистого типа, что указывает на сохранение морфологии при модификации поверхности.

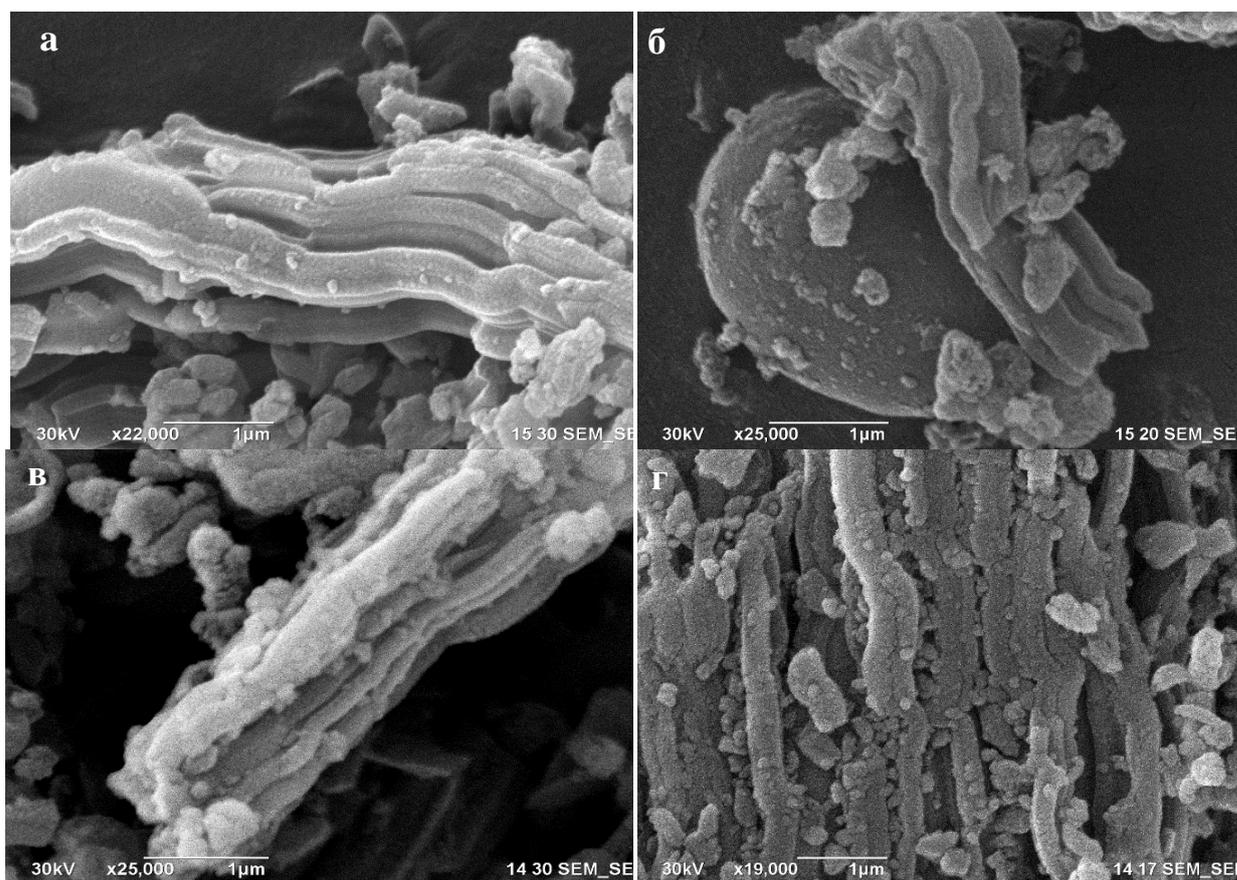


Рисунок 3.142. СЭМ-изображения (а) CoMo/SBA, (в) СТА-CoMo/SBA, (б) CoMo-NH₃-SBA, (г) CoMo-0.5IL-SBA

Химическое состояние и состав поверхности катализатора CoMo-0,5IL-SBA установлены методом РФЭС. Дублет в области электронов Mo3d (рис. 3.143а) можно разделить на две составляющие, которые можно соотнести с состояниями Mo⁵⁺ с положением пика Mo3d_{5/2} 231,9 эВ и Mo⁶⁺ с максимумом указанной линии 232,8 эВ [320]. В спектре Co 2p_{3/2} (рис. 3.143б) наблюдаются два пика: первый из которых можно отнести к пику Co²⁺ 781,7 эВ, а второй – к характерному спутнику [321].

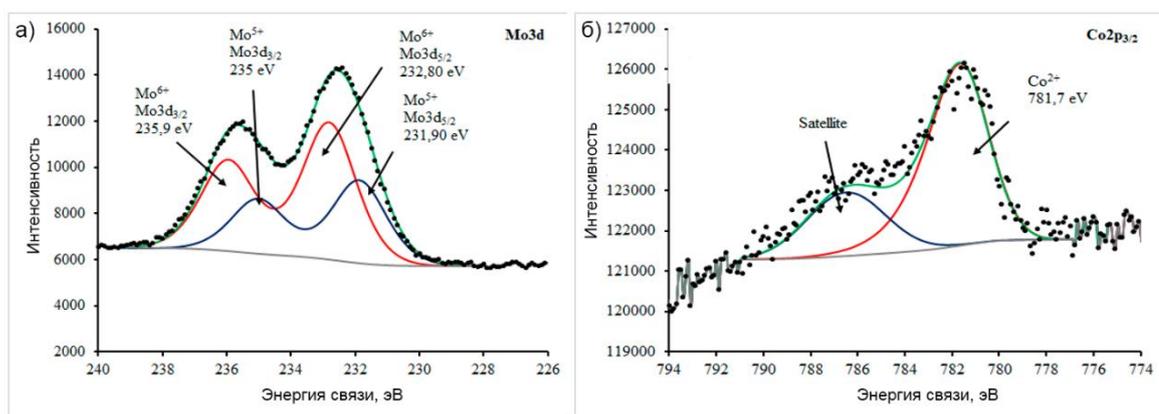


Рисунок 3.143. РФС-спектры CoMo-0,5IL-SBA: (а) спектры Mo3d, (б) спектры Co2p_{3/2}

Результаты исследования активности синтезированных катализаторов представлены на рис. 3.144а. В присутствии катализатора CoMo/SBA снижение концентрации ДБТ составило только 15% в течение 6 часов, что может быть следствием холостой адсорбции субстрата в порах носителя. Данный факт хорошо соотносится с полученными ранее результатами на чистых полиоксометаллатах, согласно которым аммонийная форма практически не проявляет активности. Сравнительно высокую активность проявляет катализатор СТА-CoMo/SBA, приготовленный методом соосаждения, в присутствии которого за 4 ч достигается 100%-ная конверсия ДБТ. Этот результат согласуется с ранее полученными данными об использовании катализатора, содержащего катион четвертичного аммония и полианион типа Андерсона. Эффективность удаления ДБТ в присутствии катализатора, содержащего полиоксометаллат, иммобилизованный на аминифункционализированной поверхности (CoMo-NH₃-SBA), является относительно низкой (53% за 6 ч), тогда как в случае иммобилизации на поверхности, модифицированной N-метилимидазолом (CoMo-0,5IL-SBA) полное удаление ДБТ было достигнуто через 4 часа. Значительное увеличение скорости реакции окисления в последнем случае, скорее всего, связано с гидрофобными свойствами катализатора, возникшими в результате модификации поверхности N-метилимидазолом, известным компонентом ионных жидкостей. Гидрофобность катализатора способствует массопереносу

в многофазной реакционной среде [202,232], поэтому для дальнейших исследований использовали катализатор CoMo-0.5IL-SBA.

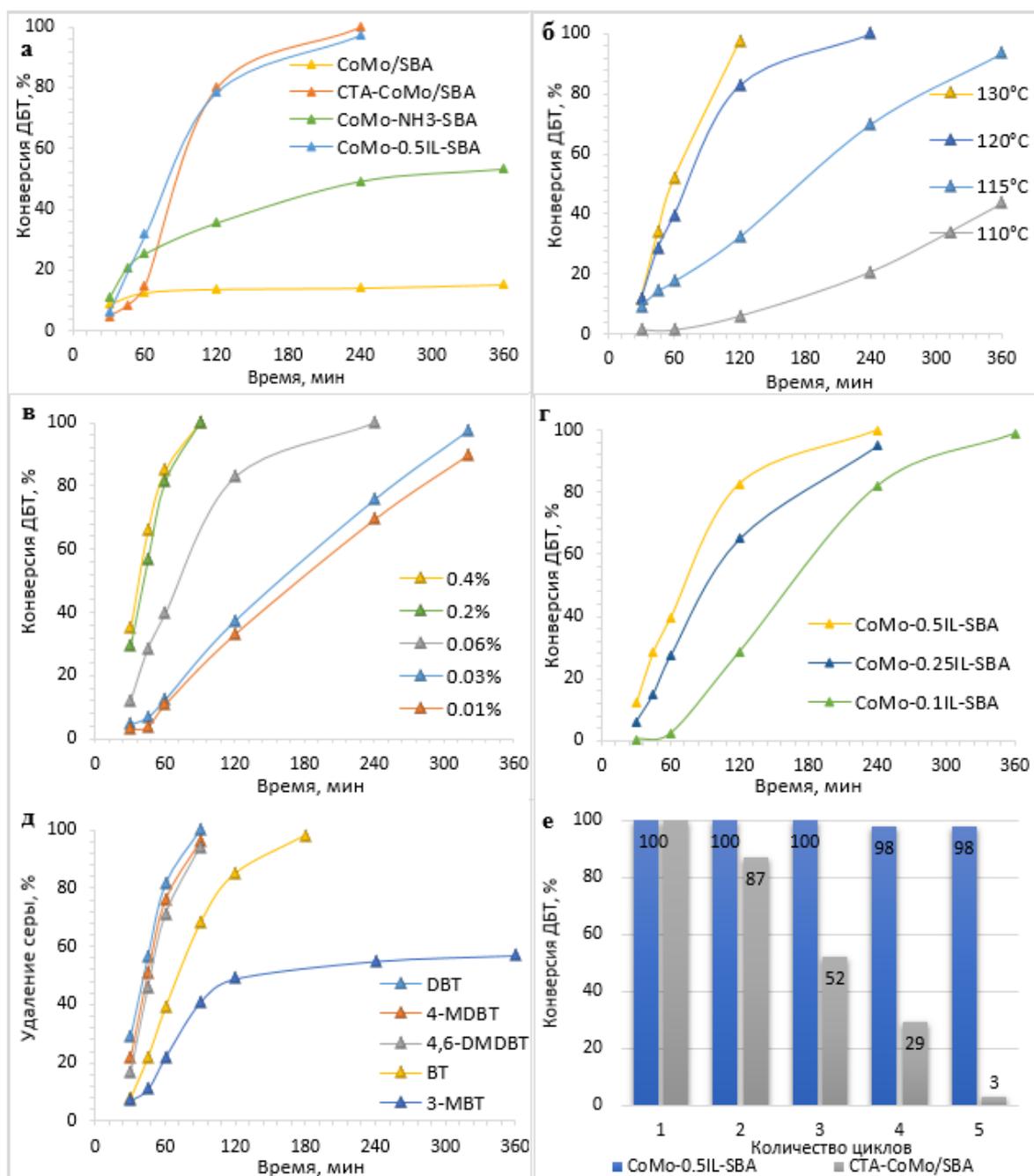


Рисунок 3.144. (а) Влияние природы катализатора на конверсию ДБТ (120°C, 0,06 масс. %); (б) Влияние температуры реакции на конверсию ДБТ (0,06 масс. %); (в) Влияние количества катализатора на конверсию ДБТ (120°C); (г) Влияние количества органических катионов на конверсию ДБТ (120°C, 0,06 масс. %), (д) Влияние природы серосодержащего субстрата на его конверсию (120°C, 0,2 масс. %), (е) Возможность повторного использования регенерированного CoMo-0,5IL-SBA. и СТА-CoMo/SBA (120°C, 0,2 масс. %, 120 мин).

Для изучения влияния температуры реакции на конверсию ДБТ проводили аэробное окисление субстрата при температуре 110-130°C. Повышение температуры интенсифицирует процесс окисления, что по-

видимому, как и в случае использования чистого полиоксометаллата, что связано с увеличением скорости образования алкилпероксидов. Полное удаление ДБТ достигается за 2 ч при 130°C и за 4 ч при 120°C.

Увеличение количества катализатора приводит к росту конверсии ДБТ так, что 100%-ное удаление ДБТ достигается за 90 мин при количестве катализатора 0,2 % масс., тогда как при дозировке 0,06 % масс. для достижения того же результата необходимо 240 мин (рис. 3.144в). Этот эффект можно объяснить увеличением числа контактов между молекулами субстрата и большим количеством активных центров катализатора. Дальнейшее увеличение дозировки от 0,2 до 0,4 масс. % приводит лишь к незначительному повышению конверсии ДБТ, что может быть следствием ограничений, связанных с диффузией кислорода. Таким образом, оптимальное количество катализатора составляет 0,2 масс.%.

Загрузка активной фазы является важным критерием выбора катализатора, так как влияет как на его активность, так и на стоимость. Загрузку активной фазы варьировали, изменяя количество привитых органических фрагментов на носителе SBA-15. Для этого синтезировали функционализированный носитель с различным содержанием органических катионов 0,5IL-SBA, 0,25IL-SBA и 0,1IL-SBA, а затем иммобилизовывали полиоксометаллат. Количество CoMo рассчитывали на основе количества доступных органических катионов на функционализированном SBA-15. Таким образом, были получены катализаторы CoMo-0,5IL-SBA, CoMo-0,25IL-SBA и CoMo-0,1IL-SBA с содержанием полиоксометаллата 28, 17 и 8% соответственно. Как видно из рисунка 3.144г, реакционная способность снижается с уменьшением количества органических катионов: CoMo-0,5IL-SBA > CoMo-0,25IL-SBA > CoMo-0,1IL-SBA. С одной стороны, при меньшем количестве органических фрагментов площадь поверхности катализатора выше, что может способствовать диффузии и интенсифицировать окисление субстрата. Но, с другой стороны, уменьшение количества катионообразующих частиц на поверхности катализатора снижает количество CoMo для

иммобилизации, что, как упоминалось ранее, ограничивает число контактов субстрат-активный центр, приводя к снижению скорости окисления. Результаты свидетельствуют о ключевой роли количества активной фазы по сравнению с площадью поверхности в данном конкретном случае.

Исчерпывающее окисление ДБТ и его алкилпроизводных достигается за 90 мин, тогда как в случае БТ 100% конверсии удается достичь за 180 мин (рис. 3.144д). 3-МБТ имеет наименьшую реакционную способность, поэтому за 360 мин достигается только 57% конверсия. Различие в скорости окисления различных сероорганических соединений может быть обусловлено стерическими факторами и электронной плотностью на атоме серы, показатели которой уменьшаются в следующем порядке: 4,6-ДМДБТ (5,760) > 4-МДБТ (5,759) > ДБТ (5,758) > БТ (5,739) > 3-МБТ (5,732) [322].

Катализаторы CoMo-0,5IL-SBA и СТА-CoMo/SBA после реакции отделяли центрифугированием, трижды промывали этанолом, сушили при 60°C в вакууме и использовали для аэробного окисления новой модельной смеси. Рециркуляцию проводились в оптимальных условиях для аэробного окисления ДБТ (рис. 3.144е). При повторном использовании СТА-CoMo/SBA наблюдается снижение активности, что связано с вымыванием активной фазы в процессе из-за относительно слабого взаимодействия активных центров с материалом носителя, активность катализатора CoMo-0,5IL-SBA сохраняется в течение пяти циклов без существенной потери активности. Исследование химической структуры и пористости регенерированного катализатора (обозначенного как CoMo-0,5IL-SBA (рег)) с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и спектров РФЭС показало, что его характеристики аналогичны свойствам свежесинтезированного катализатора. Текстуальные характеристики восстановленного катализатора претерпевают некоторые изменения: площадь поверхности и объем пор составляют для свежего катализатора 198 м²/г и 0,41 см³/г, а для регенерированного после 5 циклов окисления: 157 м²/г и 0,27 см³/г соответственно, что может быть связано частичным заполнением пор адсорбированными продуктами

окисления за счет неполной регенерации. Вместе с тем, сходимость массового содержания молибдена и кобальта по результатам элементного анализа свидетельствует о прочном связывании полиоксометаллата с поверхностью носителя.

Таким образом, впервые синтезированы и применены для аэробного окисления серосодержащих соединений гетерогенные катализаторы, содержащие полиоксометаллат типа Андерсона на основе мезопористого SBA-15. Структура и состав катализатора исследованы комплексом физико-химических методов, количественное содержание металлов подтверждено методом РФА, а данные РФА полученных носителя и катализаторов показали сохранение структуры мезопористого силиката. В ИК-спектрах обнаружены характерные полосы поглощения мезопористого каркаса и колебания связи полианиона типа Андерсона. Изотермы азота всех образцов относятся к типу IV и имеют ступень капиллярной конденсации в диапазоне парциальных давлений от 0,4 до 0,8, что свидетельствует о наличии мезопористого каркаса. Микрофотографии ПЭМ показывают высокоупорядоченный массив гексагональных пор. Результаты анализа картирования EDX дают информацию о качественном составе образцов и способе иммобилизации полиоксометаллатов на носителе SBA-15. Изучено влияние природы функционализированной группы, количества полиоксометаллата, температуры, количества катализатора и природы серного субстрата в процессе аэробного окисления на конверсию сероорганического соединения. Из всех выбранных подходов к иммобилизации полиоксометаллата наилучшие результаты по активности и стабильности работы показывает катализатор CoMo-0,5IL-SBA, в котором катион имидазола, обладающий гидрофобными свойствами, химически привит к поверхности носителя, что позволяет надежно удерживать полиоксометаллатный анион за счет электростатического взаимодействия.

3.2.3 Применение карбида вольфрама в качестве катализатора аэробного окисления сероорганических соединений

Полиоксометаллаты зарекомендовали себя как активные катализаторы аэробного окисления серосодержащих соединений, которые в относительно мягких условиях (температура до 150°C) позволяют осуществить исчерпывающее окисление дибензотиофена. Но такие катализаторы требуют трудоемких процедур синтеза, что негативно отражается на стоимости такого катализатора и затрудняет масштабирование процесса.

Нанопористый оксид вольфрама, содержащий пятивалентный вольфрам вместе с шестивалентным, недавно был успешно применен в качестве катализатора аэробного окисления [132]. Наличие дефектов в структуре катализатора, а также вольфрама в промежуточной степени окисления сделали этот катализатор высокоэффективным для окисления дибензотиофена (ДБТ) и диметилдибензотиофена в относительно мягких условиях (температура 120°C). В указанной работе впервые показано, что вольфрам в промежуточной степени окисления позволяет активировать кислород воздуха с образованием супероксидного радикала. Это открывает широкие возможности для синтеза вольфрамсодержащих катализаторов аэробного окислительного обессеривания нефтяных фракций [121,141].

Известно, что окисление вольфрама до оксидов происходит на поверхности карбида вольфрама на воздухе. В частности, в работе [323] показано наличие фазы WO_2 на поверхности карбида вольфрама. Этот факт с учетом известных литературных данных позволяет предположить, что карбид вольфрама потенциально может катализировать реакции аэробного окисления.

Карбид вольфрама достаточно давно широко применяется благодаря своим уникальным свойствам [324]. В частности, карбид вольфрама может действовать как эффективный катализатор химических реакций, которые традиционно протекают в присутствии благородных металлов, таких как платина или палладий [325]. В последнее время интерес к карбиду вольфрама

возрос в связи с его использованием в качестве катализатора окисления метанола [326] и электроокисления водорода [327–329]. Однако чистый карбид вольфрама синтезируется при высоких температурах и с использованием трудоемкой процедуры, что существенно повышает стоимость такого катализатора.

В данной работе методом микроволнового синтеза был получен карбид вольфрама, нанесенный на активированный уголь. Короткое время синтеза – всего 15 минут, позволяет успешно использовать полученные таким образом катализаторы на основе карбида вольфрама для аэробного окисления серосодержащих субстратов. Этот простой, высокоэффективный, и в то же время быстро синтезируемый катализатор, открывает широкие перспективы для разработки новых подходов к аэробному окислительному обессериванию [205].

Целевой катализатор синтезировали в две стадии. На первом этапе СВЧ-методом был получен карбид вольфрама WC/C, что позволило сократить время синтеза до 15 мин. На втором этапе проводили активацию окислением полученного карбида кислородом воздуха до целевого катализатора W₂C/C*, содержащего оксид вольфрама в промежуточной степени окисления.

Рентгенограммы образцов карбида вольфрама показаны на рис. 3.145. Спектр образца WC/C содержит в основном дифракционные пики от монокарбида вольфрама (WC) с малоинтенсивными сигналами дикарбида вольфрама и гидровольфрама. Рефлексы при 2θ 31,46°, 35,6°, 48,26°, 63,98°, 73,04°, 75,44°, 77,06°, 84,02°, 98,06°, 108,1°, 109,7° и 117,28° соответствуют рефлексам кристалла WC [330,331]. Рентгенограмма активированного путем окисления образца W₂C/C* включает смешанные фазы субкарбида вольфрама (W₂C), вольфрама (W), диоксида вольфрама (WO₂) и гидровольфрама (H₂WO₄ • H₂O). Рефлексы при 2θ 34,36°, 37,92°, 39,38°, 52,14°, 61,56°, 69,52°, 73,64°, 74,62°, 75,62°, 81,12°, 84,94° и 91,18° относятся к дифракционным плоскостям W₂C; рефлексы при 2θ 12,76°, 27,34°, 36,28° и 46,62° относятся к моноклинному гидровольфрамиту; 2θ 40,46°, 58,58°, 72,46° и 87,58°

соответствуют кристаллическому вольфраму. Дифракционные рефлексы при 2θ 25,96°, 35,9°-37,9°, 52,9°-53,9°, 60,2°, 66,6-68,9°, 79,32° и 81,22° относятся к моноклинному оксиду вольфрама (IV) [332,333]. На рис. 1б представлено содержание обнаруженных фаз в порошке W_2C/C^* . Содержание фаз W_2C и WO_2 в образце составило 51 и 44,4 % соответственно.

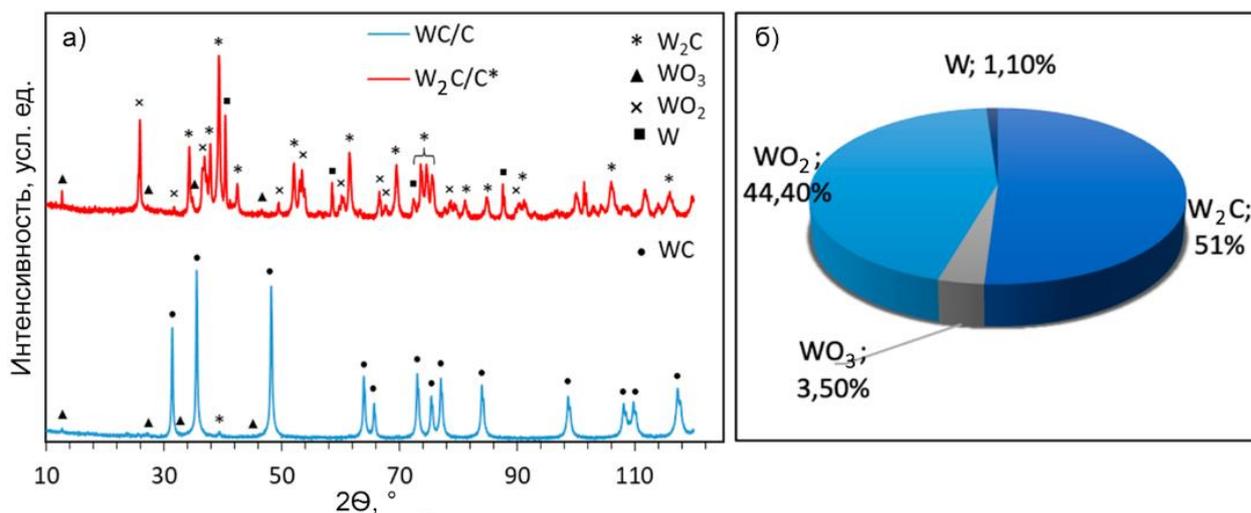


Рисунок 3.145. Рентгенограммы образцов (а) и количественный анализ подобранных по профилю пиков W_2C/C^* (б)

Спектры комбинационного рассеяния WC/C и W_2C/C^* содержат пики при 133, 270, 324, 651, 804, 1322 и 1584 cm^{-1} (рис. 3.146). Последние два пика относятся к углеродной фазе в образцах. Пик при 1322 cm^{-1} , соответствует графиту (полоса G), а 1584 cm^{-1} можно отнести к неупорядоченному графиту (полоса D) [323,330]. Полоса G соответствует колебанию E_{2g} графитового углерода с электронной конфигурацией sp^2 , тогда как полоса D связана с модой A_{1g} алмазоподобного углерода с конфигурацией sp^3 [334]. Кроме того, согласно спектрам, в образцах присутствуют фазы карбида и оксида вольфрама. Пики при 804 cm^{-1} связаны с валентными модами WC, а остальные пики можно отнести к валентным и деформационным модам WO оксидной фазы вольфрама [132,335]. Все данные спектроскопии комбинационного рассеяния хорошо согласуются с данными, полученными из рентгенограммы.

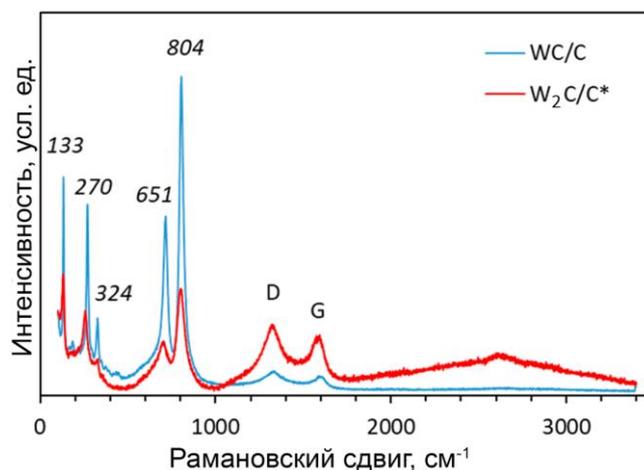


Рисунок 3.146. Спектры комбинационного рассеяния образцов

Как показано на рисунке 3.147, синтезированные и активированные образцы имеют изотерму II типа с петлей гистерезиса типа H1, что указывает на наличие трубчатых капилляров различной формы, открытых с обоих концов или на образование пористой сети [336]. Следует отметить, что площадь поверхности по БЭТ составила $14 \text{ м}^2/\text{г}$ для синтезированного WC/C и несколько снизилась до $12 \text{ м}^2/\text{г}$ для активированного образца ($\text{W}_2\text{C}/\text{C}^*$). Это означает, что фазовый переход при активации происходит на поверхности углеродной подложки и не влияет на текстурные характеристики исходного образца (табл. 3.33).

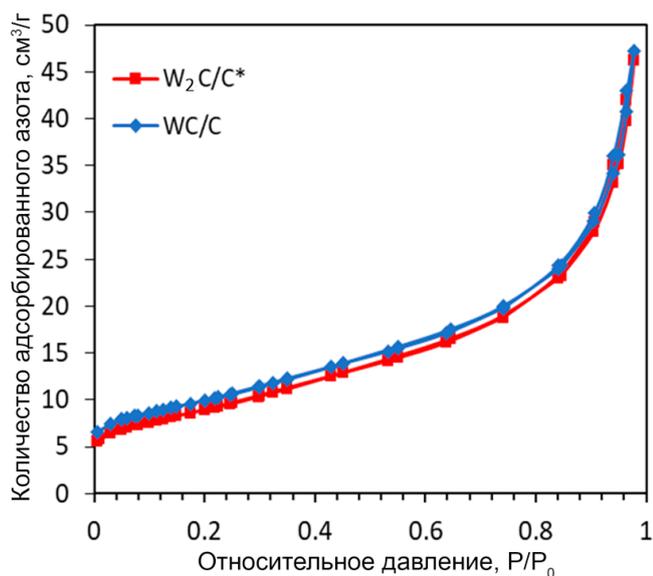


Рисунок 3.147. Изотермы адсорбции-десорбции азота для полученных образцов

Таблица 3.33. Текстульные свойства образцов катализаторов

Образец	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
WC/C	14	0,038	10
W ₂ C/C*	12	0,036	10

Морфология поверхности порошков карбида вольфрама была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Согласно полученным микрофотографиям (рис. 3.148), образцы имеют зернистую структуру со средним размером зерна примерно 50-90 нм [337]. Состав образцов был проанализирован также с помощью картирования EDX (рис. 3/148 (I) и (F)). Образцы WC/C содержали два элемента (W и C), тогда как активированный W₂C/C* содержал кислород в дополнение к вольфраму и углероду. Этот результат также указывает на присутствие оксида вольфрама в составе образца. Результаты, полученные с помощью электронной микроскопии, хорошо согласуются с данными РФА.

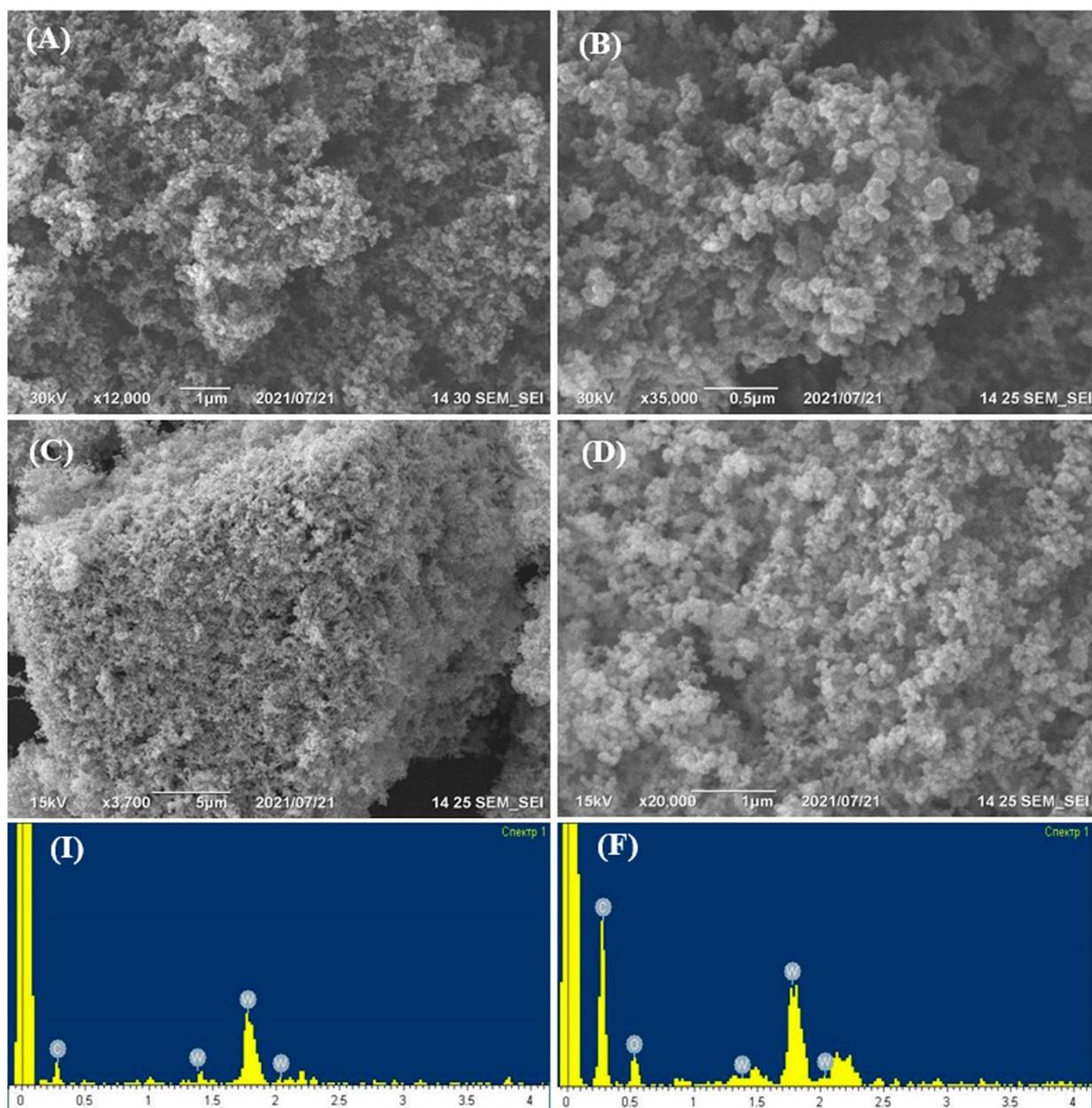


Рисунок 3.148. СЭМ-микрофотографии и спектры EDX WC/C (A, B, E) и W₂C/C* (C, D, F)

На рис. 3.149 приведены ИК-спектры образцов, полученные с использованием установки DRIFT. Пики при 1269 и 1186 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям W-C, два пика при 839 и 898 см⁻¹ относятся к колебательным валентным модам оксида вольфрама W=O, а пик при 746 см⁻¹ соответствует к колебаниям растяжения O-W-O [338–340]. Спектр активированного образца содержит пик при 1083 см⁻¹, что может быть связано с валентными колебательными модами WC в гексагональной кристаллической структуре [341]. Кроме того, DRIFT использовали для определения функциональных групп на углеродной поверхности. Отметим, что пик при

1421 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям ОН-связей, тогда как пик при 1541 см^{-1} можно отнести к колебанию хиноновых групп, а пик с центром при 1654 см^{-1} может соответствовать валентному колебанию связей С=C [32, 304].

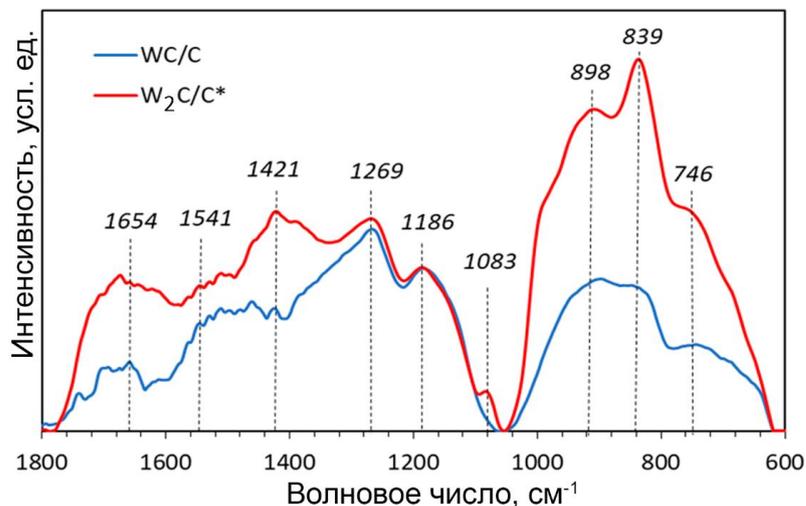


Рисунок 3.149. ИК-спектры диффузного отражения для WC/C и W₂C/C*

Кроме того, синтезированный и активированный образец были проанализированы методом РФС для изучения химического состава и электронной структуры катализаторов. На рис. 3.150 приведены спектры W4f (A, B), C1s (C, D) и O1s (E, F) для исследованных образцов. Спектр представляет собой комбинацию трех состояний вольфрама с энергиями связи пиков W4f_{7/2}, близкими к 31,9 (W1), 32,9 (W2) и 36,1 (W3) эВ для синтезированного образца и 31,7 (W1), 33,6 (W2) и 36,1 (W3) эВ для активированного образца. По литературным данным форма W1 может быть связана с металлическим вольфрамом или вольфрамом в составе карбида WC_x [343–345]. Состояние W3 можно отнести к окисленному вольфраму W⁶⁺ (предположительно, в составе WO₃) [345–347]. Состояние W2 является промежуточным и может представлять собой частично окисленный вольфрам (например, W⁴⁺) в составе оксида WO₂ или оксикарида вольфрама WO_xC_y. Важно отметить, что после процесса активации происходит изменение поверхностного слоя образца карбида вольфрама. Сравнение двух спектров показывает, что после окисления содержание вольфрама в форме карбида значительно снижается (с 60% до 19%), а количество окисленных форм

вольфрама также увеличивается. Распределение форм вольфрама представлено в табл. 3.34. Спектры углерода можно разделить на три составляющие: С-С, С-Н с энергией связи 285 эВ, С-О 286 эВ и WC с максимумом 283 эВ; эти состояния наблюдались и в работах [348,349]. Интенсивность углеродных компонентов С-О увеличивается в активированном образце, что свидетельствует о частичном окислении углерода в процессе активации. Профиль O1s имеет три состояния: адсорбированная вода с энергией связи 533 эВ, углеродные компоненты 532 эВ и оксидные формы вольфрама с энергией связи 531 эВ. Эти результаты хорошо согласуются с результатами, полученными методами DRIFT и рамановской спектроскопией.

Следует отметить, что карбид вольфрама WC/C, для которого по данным РФА обнаружены следовые количества оксидов, по данным РФС-спектра, содержит 31,5 % вольфрама в степени окисления +6 (табл. 3.34). А в случае активированного образца доля частиц WO₃ оценивается более чем в 70 % по РФС, тогда как по данным РФА она составляет всего 3,5 %. Таким образом, доля частиц вольфрама, оцененная по РФА, сильно отличается от доли по РФС. Большая разница в содержании различных форм вольфрама по результатам РФА и РФС наблюдается как для активированного карбида, так и для свежего карбида вольфрама, и это связано с тем, что метод РФС дает информацию о валентных состояниях элемента на поверхности образца. То есть поверхность карбида содержит значительное количество окисленных форм вольфрама, что может быть связано с окислением на воздухе при хранении. В то же время окисление катализатора на воздухе мало влияет на фазовый состав.

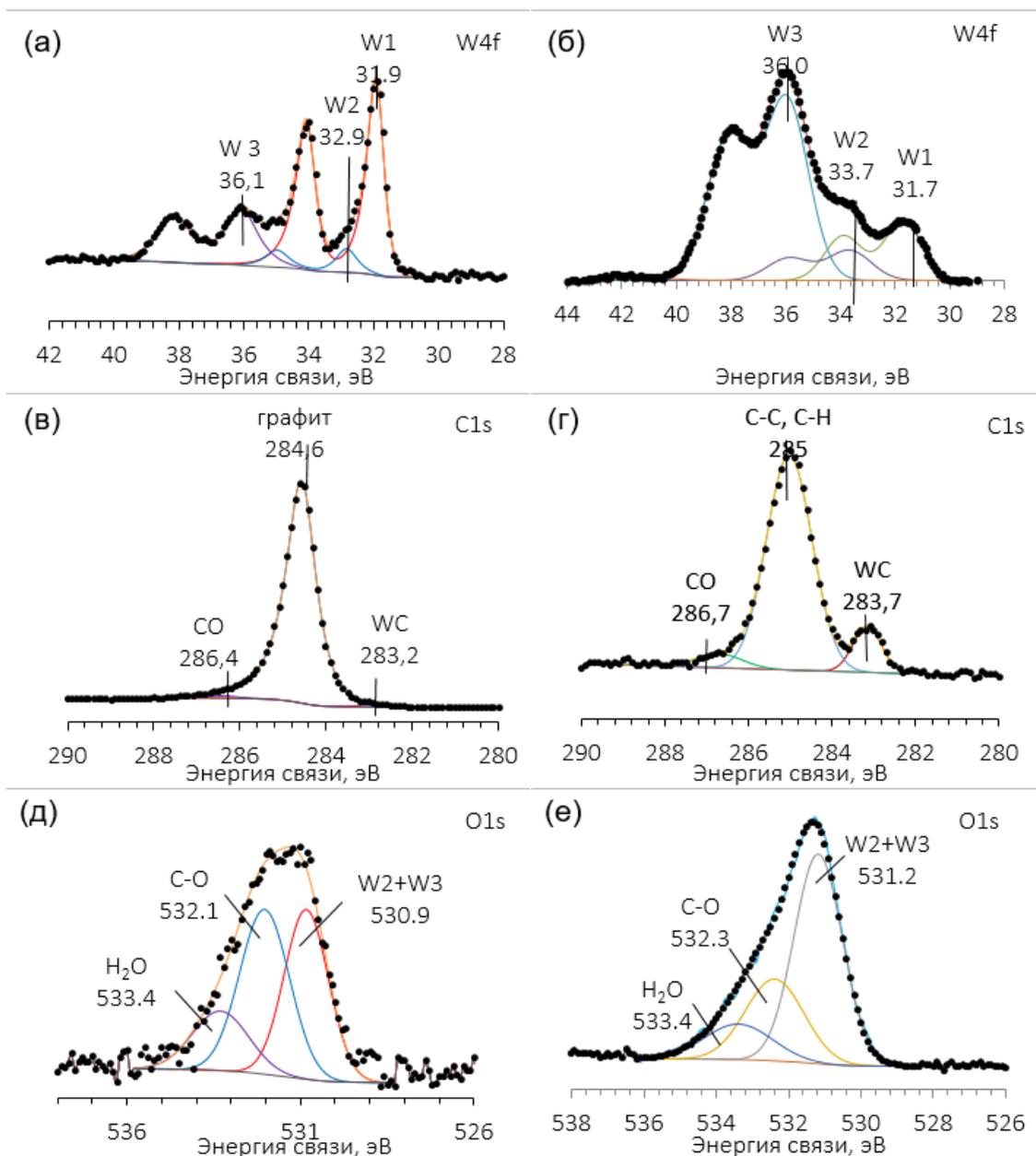


Рисунок 3.150. РФС-спектры областей W4f (а,б), C1s (в,г) и O1s (д,е) катализаторов WC/C (а,в,д) и W₂C/C* (б,г,е)

Таблица 3.34. Распределение форм вольфрама на поверхности катализаторов

Катализатор	Форма вольфрама, ед., ат. %		
	W1	W2	W3
WC/C	60,5	8	31,5
W ₂ C/C*	19	11	70

Активность катализатора проверяли в аэробном окислении модельной смеси, содержащей дибензотиофен в качестве сероорганического субстрата. Реакции окисления проводили в стальных автоклавах под давлением воздуха. Проведение процесса под давлением может способствовать улучшению

получаемых результатов, так как под давлением возрастает растворимость кислорода в углеводородах, что позволяет свести к минимуму ограничения, связанные с диффузией кислорода. В качестве катализаторов использовали карбид вольфрама, синтезированный микроволновым методом (WC/C), карбид вольфрама, активированный окислением (W_2C/C^*), и коммерчески доступный оксид вольфрама WO_3 .

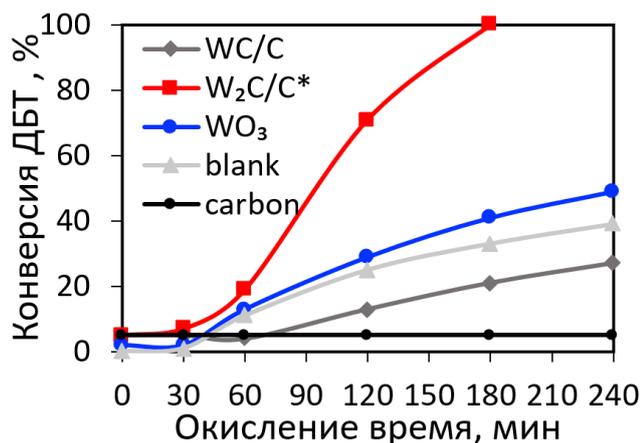


Рисунок 3.151. Активность катализаторов в аэробном окислении дибензотиофена. Условия окисления: 120°C , дозировка катализатора 0,5 масс. %, 6 бар

Полученные результаты свидетельствуют о том, что только активированный карбид вольфрама проявляет значительную каталитическую активность в аэробном окислении дибензотиофена (рис. 3.151). В то же время карбид, синтезированный СВЧ-методом без активации (WC/C), показывает результаты хуже контрольного опыта без катализатора. Этот эффект, возможно, указывает на то, что вольфрам окисляется в условиях реакции, что приводит к расходу окислителя и снижению скорости окисления субстрата. Следует отметить, что оксид вольфрама WO_3 практически не проявляет активности в аэробном окислении; в присутствии оксида вольфрама (VI) степень превращения ДБТ близка к наблюдаемой в контрольном опыте без катализатора. Отметим, что в условиях опыта в присутствии углерода результаты несколько хуже, чем в контрольном опыте, что, по-видимому, может быть связано с распадом образующихся радикалов на поверхности углерода из-за его окисления [350]. Результаты эксперимента с углеродом показывают, что ключевую роль в окислении соединения серы играет

металлический центр – вольфрам, что еще раз подчеркивает важность вольфрама в промежуточной степени окисления для активации кислорода. Поскольку активированный карбид содержит такую форму вольфрама по результатам РФС и РФА, дальнейшие эксперименты проводились с использованием катализатора W_2C/C^* .

Увеличение количества катализатора приводит к увеличению конверсии ДБТ (рис. 3.152).

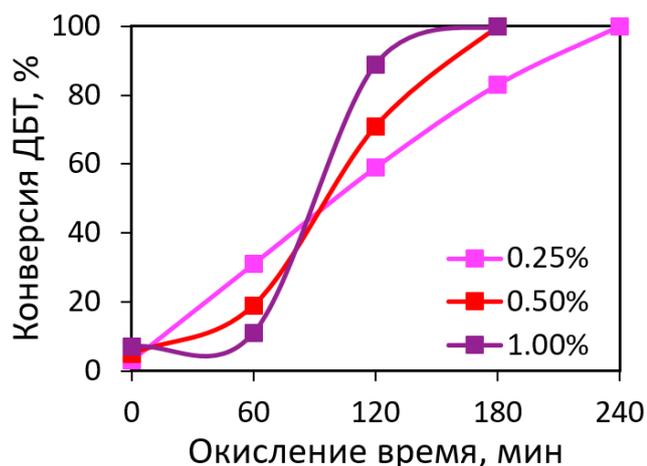


Рисунок 3.152. Влияние количества катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $120^{\circ}C$, катализатор W_2C/C^* , 6 бар

На начальном участке кинетической кривой (время реакции 1 ч) конверсия ДБТ выше при малых дозировках, что свидетельствует об увеличении индукционного периода с увеличением количества катализатора. Этот факт, по-видимому, связан с распадом образовавшихся радикалов в присутствии карбида вольфрама, который в этих условиях может окисляться. Поэтому оптимальная дозировка составляет 0,5 % от массы катализатора, что обеспечивает исчерпывающее окисление дибензотиофена за 3 часа.

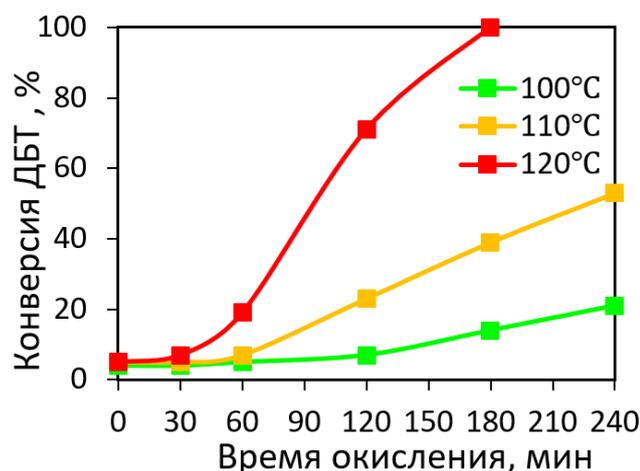


Рисунок 3.153. Влияние температуры реакции на конверсию ДБТ. Условия окисления: катализатор W_2C/C^* , 0,5 масс. %, 6 бар

Конверсия ДБТ резко падает с понижением температуры, что хорошо согласуется с литературными данными [331], этот эффект обусловлен активацией атмосферного кислорода, которая происходит при температуре выше 110°C. Снижение температуры ниже 100°C нецелесообразно из-за низкой скорости реакции, повышение температуры выше 120 °C также нежелательно из-за возможного протекания побочных реакций окисления углеводородных компонентов. Поэтому оптимальная температура 120°C, т.к. это минимальная температура, при которой можно добиться исчерпывающего окисления ДБТ.

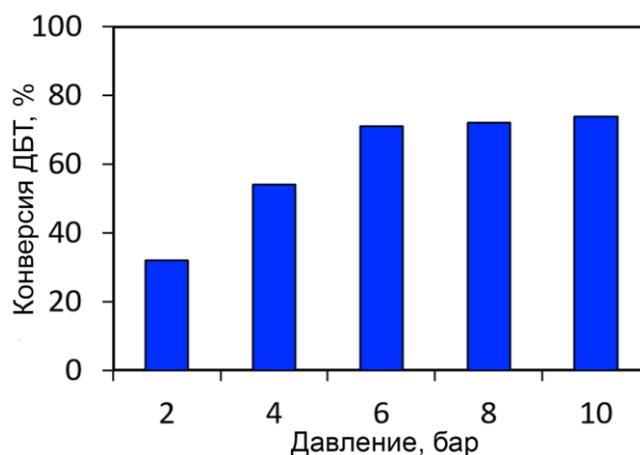


Рисунок 3.154. Влияние давления на конверсию ДБТ. Условия окисления: катализатор W_2C/C^* , 0,5 масс. %, 120 °C, 2 ч

Варьирование соотношения окислитель : сера проводили изменением давления воздуха (рис. 3.154). При минимальном давлении 2 бар мольное соотношение окислитель : сера составляет 17 : 1, тогда как для полного

окисления дибензотиофена достаточно двукратного избытка окислителя. По результатам изменения давления конверсия ДБТ увеличивается с увеличением давления от 2 до 6 бар, что связано с ростом растворимости кислорода в углеводородных фракциях при повышении давления. Это позволяет предположить, что в реакции окисления принимает участие только кислород, растворенный в модельном топливе. Дальнейшее повышение давления до 10 бар приводит лишь к незначительному увеличению конверсии ДБТ, что может быть связано с насыщением модельной смеси растворенным кислородом.

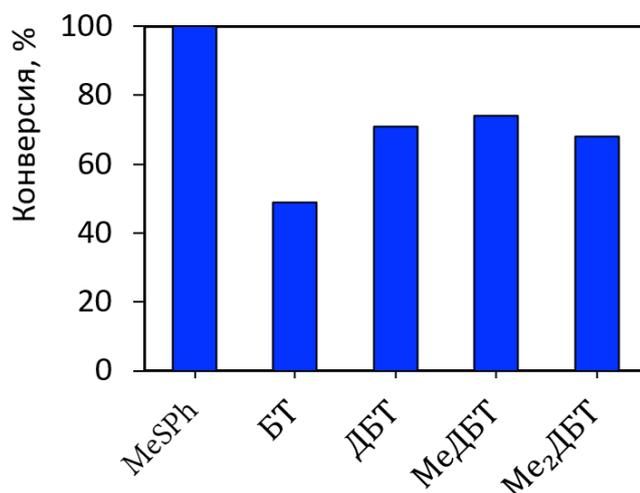


Рисунок 3.155. Окисление различных серосодержащих субстратов. Условия: катализатор (W_2C/C^*) 0,5 масс. %, 120°C, 6 бар

Активность различных классов сероорганических субстратов снижается в ряду метилфенилсульфид (MeSPh) > метилдибензотиофен > дибензотиофен > диметилдибензотиофен > бензотиофен, что хорошо согласуется с литературными данными [200] и связано с двумя основными факторами: электронной плотностью на атоме серы, а также со стерическими затруднениями (рис. 3.155).

Из литературы известно, что введение в систему ловушек радикалов позволяет определить, как происходит активация кислорода [351]. В частности, показано [132], что активные центры, состоящие из вольфрама в промежуточной степени окисления, могут активировать кислород, образуя супероксидный радикал. Образование этого радикала было подтверждено добавлением в систему бензохинона, который является известной ловушкой супероксидных радикалов. В данной работе мы провели окисление модельной

смеси ДБТ с добавлением бензохинона (рис. 3.156). Присутствие йодида калия незначительно влияет на окисление ДБТ, снижая конверсию до 53%, что также может свидетельствовать о возможном образовании гидроксильных радикалов в процессе окисления, а добавление азид натрия в реакционную систему не влияет на окисление ДБТ.

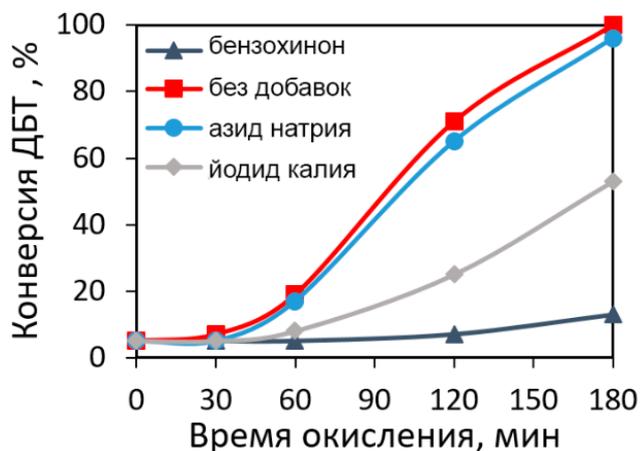


Рисунок 3.156. Роль ловушки радикалов в окислении ДБТ. Условия окисления: катализатор W_2C/C^* , 0,5 масс. %, $120^{\circ}C$, 6 бар

Добавление в систему бензохинона приводит к резкому снижению степени превращения ДБТ, что указывает на активацию кислорода образованием супероксидного радикала. Результаты, полученные по использованию вольфрама в переходной степени окисления, а также по активации кислорода через супероксидный радикал, хорошо согласуются с литературными данными [132].

Для определения возможности повторного использования синтезированного катализатора после реакции активированный карбид вольфрама отделяли центрифугированием, промывали ацетоном от адсорбированного сульфона, сушили при температуре $80^{\circ}C$ в условиях пониженного давления и использовали для окисления свежей порции модельной смеси. Результаты показаны на рисунке 3.157.

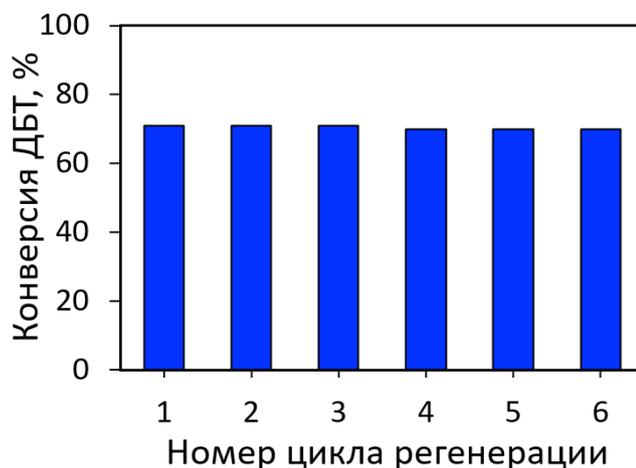


Рисунок 3.157. Окисление ДБТ в присутствии регенерированного катализатора. Условия окисления: катализатор W_2C/C^* , 0,5 масс. %, 120°C, 6 бар, 2 ч

Следует отметить, что существенного изменения активности катализатора при повторном использовании не наблюдается, что указывает на возможность его применения в периодическом режиме. Отработанный катализатор после 6 циклов окисления был проанализирован с помощью РФС и РФА (рис. 3.158 и 3.159 соответственно). Согласно полученным результатам, после окисления фазовый состав катализатора практически не изменился, и по данным РФС изменения соотношения вольфрама в разных степенях окисления также были незначительными. Рентгенограмма отработанного катализатора идентична активированному образцу. Таким образом, при активации происходят существенные изменения состава и структуры катализатора, тогда как при окислении модельных смесей таких изменений не наблюдается. Это также свидетельствует об устойчивости катализатора в процессе аэробного окислительного обессеривания и сохранении его активных центров.

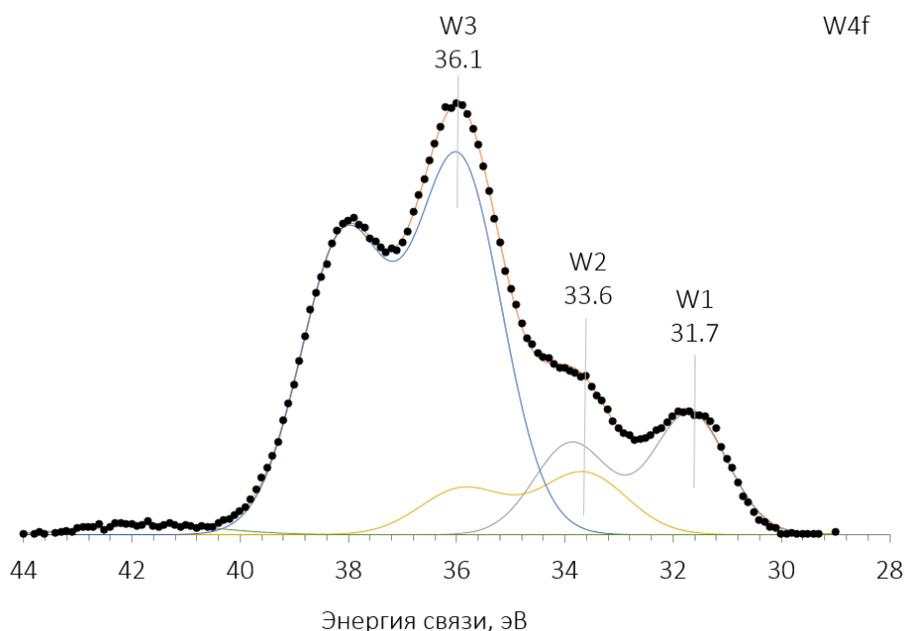


Рисунок 3.158. РФС спектр регенерированного катализатора после 5 циклов окисления

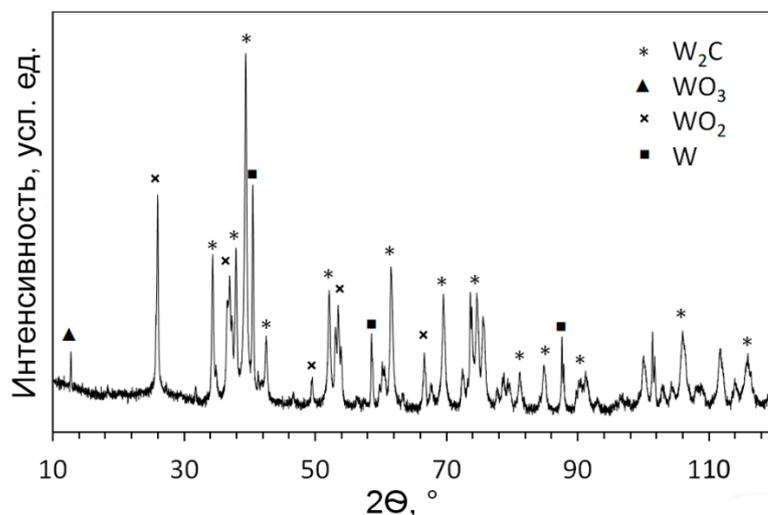


Рисунок 3.159. РФА спектр регенерированного катализатора после 5 циклов окисления

В табл. 3.35 приведены данные по аэробному окислению сероорганических субстратов в присутствии вольфрам- и ванадийсодержащих катализаторов. Следует отметить, что в литературе немного работ по использованию оксидов вольфрама для процесса аэробного окислительного обессеривания. Среди исследованных каталитических систем синтезированный в настоящей работе катализатор позволяет сократить время исчерпывающего окисления ДБТ до 3 ч при температуре 120°C. Важно отметить также, что синтез исследуемого в работе катализатора занимает всего 15 мин, а стадия активации длится 2 ч. Этот результат недостижим для

известных в настоящее время каталитических систем, синтез которых занимает гораздо больше времени.

Таблица 3.35. Сравнение металлосодержащих катализаторов для аэробного окислительного обессеривания

Катализатор	Субстрат	Температура, °С	Время, мин	Конверсия, %	Ссылка
3DOM WO _x -400	4,6-Ме ₂ ДБТ	120	240	99,0	[132]
MFM-300(V)	ДБТ	120	300	99,6	[352]
V ₂ O ₅ /BNNS	ДБТ	120	240	99,6	[144]
WO ₃ /MMS-500	ДБТ	120	480	99,9	[141]
W ₂ C/C*	ДБТ	120	180	100	Эта работа

DOM – трехмерный упорядоченный макро-мезопористый

MMS – магнитная мезопористая структура ядро-оболочка

Таким образом, карбид вольфрама синтезирован микроволновым методом, который обеспечивает возможность быстрого синтеза (до 15 мин) и не требует присутствия водорода и метана. Предложен оригинальный метод активации карбида вольфрама, позволяющий получать вольфрам в промежуточной степени окисления. Полученный катализатор охарактеризован различными физико-химическими методами, по данным РФА и РФС катализатор содержит вольфрам в промежуточной степени окисления +4 в виде оксида WO₂, способного активировать кислород воздуха. Анализ данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показал, что окисление карбида вольфрама не приводит к существенному изменению текстурных характеристик катализатора.

Детально изучено влияние основных факторов на конверсию дибензотиофена в присутствии синтезированного катализатора. Определена оптимальная температура, при которой достигается исчерпывающее окисление ДБТ, показано, что давление воздуха оказывает существенное влияние на получаемые результаты, что свидетельствует о том, что в реакции окисления участвует в основном кислород, растворенный в модельной смеси. Добавление в систему бензохинона приводит к резкому падению степени превращения ДБТ, что свидетельствует о ключевой роли активации кислорода за счет образования супероксидных радикалов в окислительном

обессеривании с использованием этого нового катализатора. Подобраны условия, при которых удается достичь 100% конверсии дибензотиофена: время реакции 3 ч, давление воздуха 6 бар, массовая доля катализатора 0,5%, температура 120°C.

Синтезированный катализатор W_2C/C^* показывает высокую стабильность и сохраняет свою активность не менее 6 циклов окисления/регенерации. Простота синтеза этого катализатора, доступность компонентов для синтеза, высокая активность и стабильность открывают широкие перспективы для его дальнейшего применения как для аэробного окислительного обессеривания, так и для других реакций аэробного окисления органических субстратов.

3.3. Окислительное обессеривание реальных образцов углеводородного сырья³

При проведении исследований в области окислительного обессеривания ключевым аспектом является разработка высокоэффективных катализаторов, позволяющих окислять различные серосодержащие субстраты за минимальное время и при возможно более мягких условиях. Поэтому большинство известных работ в области окислительного обессеривания посвящено именно катализаторам для окисления серосодержащих соединений

³ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1 **А.В. Акорьян**, Е. А. Eseva, N. V. Arzyaeva, M. Yu. Talanova, and P. D. Polikarpova. *Oxidative Desulfurization of Straight-Run Naphtha Fraction Using Heterogeneous Catalysts with Two Types of Active Sites*. *Petroleum Chemistry*, 2022. Vol. 62. No. 1. P. 94–100.

2 **Акорьян А.В.**, Plotnikov D.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., Egazar'yants S.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. *Deep Purification of Vacuum Gas Oil by the Method of Oxidative Desulfurization*. *Petroleum Chemistry*, 2019. Vol. 59. № 9. P. 975-978.

3 Fedorov R.A., **Акорьян А.В.**, Balakin I.S., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. *Effect of Oxidative Treatment on the Physicochemical Properties of Crude Oils*. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019. Vol. 74. № 4. P. 198-203.

4 **Акорьян А.В.**, Polikarpova P.D., Plotnikov D.A., Eseva E.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. *Desulfurization of Light Distillates by Oxidation and Rectification of Gas Condensate*. *Petroleum Chemistry*, 2019. Vol. 59. № 6. P. 608-614.

5 **Акорьян А.В.**, Domashkin A.A., Polikarpova P.D., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. *Peroxide-Assisted Oxidative Desulfurization of Nonhydrotreated Vacuum Gas Oil*, 2018. Vol. 52. № 5. P. 894-897.

6 **Акорьян А.В.**, Fedorov R.A., Andreev B.V., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. *Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock*. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018. Vol. 91. № 4. P. 529-542.

7 **Акорьян А.В.**, Fedorov R.A., Anisimov A.V., Eseva E.A., Karakhanov E.A. *Peroxide Oxidative Desulfurization of Crude Petroleum*. *Petroleum Chemistry*, 2017. Vol. 57. № 12. P. 1132-1136.

[288]. При этом для того, чтобы можно было сравнивать эффективность синтезированного катализатора зачастую используют модельные смеси, содержащие сероорганические субстраты нефтяного происхождения.

Тем не менее такой подход имеет свои ограничения, так как при окислении серосодержащих субстратов в реальных углеводородных фракциях зачастую катализаторы показывают меньшую эффективность. Это может быть связано с рядом причин, в том числе наличием в составе фракции сероорганических соединений со стерическими затруднениями. Другой проблемой могут стать побочные процессы окисления углеводородных компонентов нефтяных фракций, алкилароматических и нафтеновых соединений, что ведет к повышенному расходу окислителя и негативному влиянию на качество фракции.

Поэтому значительный интерес наряду с разработкой катализаторов и исследования их свойств на модельных смесях, представляет применение синтезированных катализаторов для окислительного обессеривания реального углеводородного сырья. При этом в случае окислительного обессеривания реальных углеводородных фракций важно не только исследовать влияние условий проведения процесса на остаточное содержание серы, но и изучить влияние процесса окислительного обессеривания на свойства получаемого продукта.

В настоящем разделе приведены результаты окислительного обессеривания реальных образцов нефти и нефтяных фракций с использованием подходов к синтезу каталитических систем и окислению модельных смесей, описанных выше в работе. В данном разделе внимание уделено также исследованию влияния процесса окислительного обессеривания на свойства получаемых продуктов.

3.3.1. Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций

При исследовании процесса окислительного обессеривания внимание исследователей в первую очередь сосредоточено на светлых нефтяных фракциях, которые являются компонентам моторных топлив. Снижение

содержания серы в наиболее дорогих светлых нефтяных фракциях потенциально может быть использовано небольшими нефтеперерабатывающими заводами, не имеющими комплекса гидроочистки, для выпуска ценных компонентов моторных топлив. Поэтому и в настоящей работе основное внимание уделено исследованию процесса окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций.

3.3.1.1. Катализаторы на основе МСМ-41

Катализатор W40-МСМ-41, представляющий собой оксид вольфрама, нанесенный на мезопористый носитель МСМ-41, в разделе 1.1.1 показавший наилучшие результаты среди других оксидов металлов, использовали для окислительного обессеривания светлых нефтепродуктов [170].

Активность указанного катализатора исследована в процессе окислительного обессеривания прямогонных бензиновой и дизельной фракций с содержанием общей серы 730 и 2050 ppm соответственно. Процесс окисления проводили в условиях, аналогичных тем, в которых окисляли модельные смеси. В отличие от модельной смеси, после реакции окисления, углеводородную фазу пропускали через слой силикагеля для удаления окисленных соединений серы и анализировали на содержание остаточной серы по ГОСТ 51947-2002.

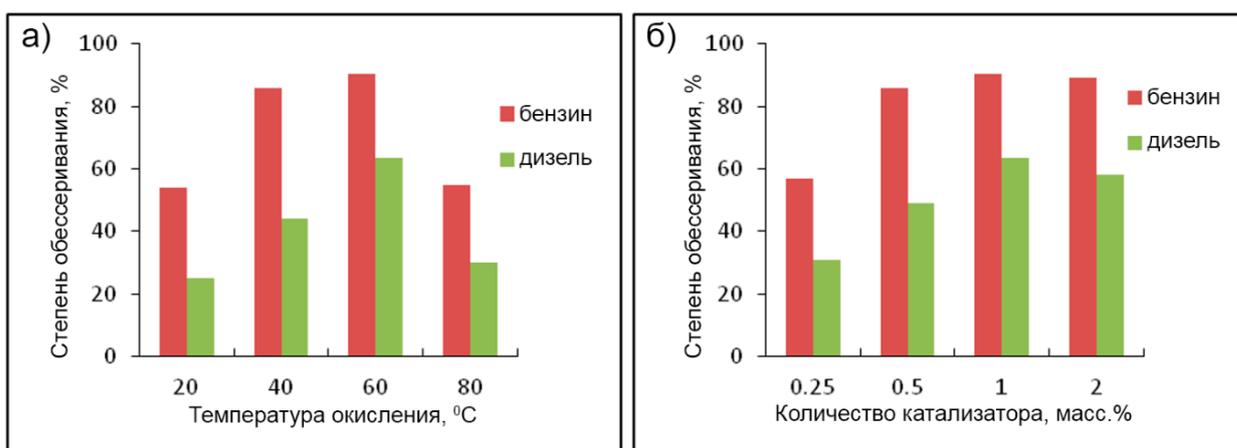


Рисунок 3.160. Влияние температуры (а) и количества катализатора (б) на степень обессеривания бензиновой и дизельной фракций; условия окисления: 1 масс. % катализатора, $H_2O_2/S = 6:1$, 2 ч (а) и $H_2O_2/S = 6:1$, 2 ч, 60°C (б)

Результаты по зависимости степени удаления серы от температуры реакции приведены на рис. 3.160а. Степень обессеривания для обеих фракций

увеличивается с повышением температуры от 20 до 60°C, но падает при достижении температуры 80°C, что может быть связано с разложением пероксида водорода, а также с ростом скорости побочных процессов окисления углеводородных компонентов фракций. Следует отметить, что при каждой температуре результаты для бензиновой фракции лучше по сравнению с дизельной фракцией, что может быть связано с большей реакционной способностью сульфидов и меркаптанов, содержащихся в бензиновой фракции, по сравнению с гетероароматическими соединениями ряда бензо- и дибензотиофена, представленных в дизельной фракции.

Наилучшие результаты были получены при дозировке катализатора 1% масс. катализатора. Незначительное снижение конверсии с увеличением количества катализатора может быть связано с разложением пероксида водорода.

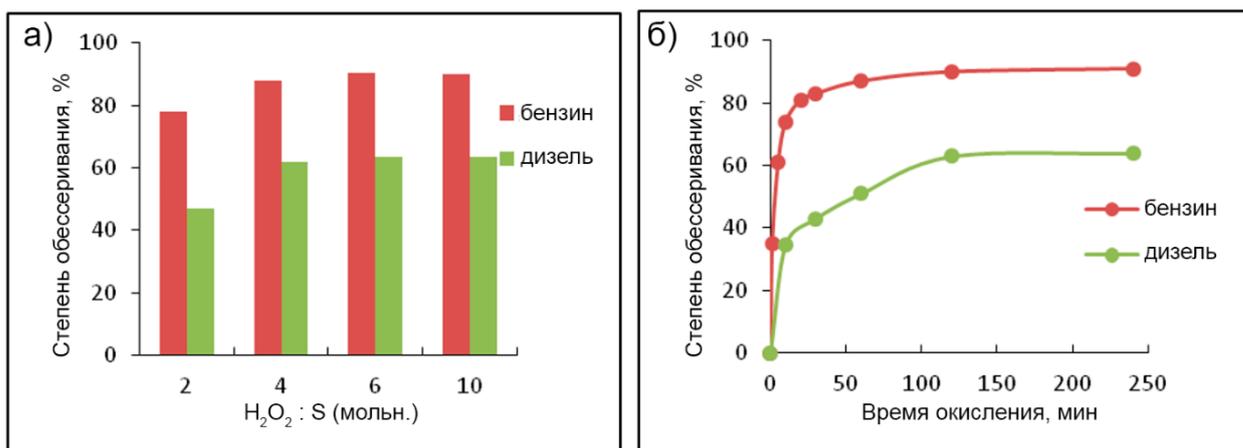


Рисунок 3.161. Влияние мольного соотношения окислитель/сера (H_2O_2/S) (а) и времени реакции (б) на степень обессеривания бензиновой и дизельной фракций с 1 масс. % катализатора; условия окисления: 60°C, 2 ч (а) $H_2O_2/S = 6:1$, 60°C (б).

Исследование влияния количества пероксида водорода на степень обессеривания проводили при температуре 60°C и времени реакции 2 ч (рис. 3.161а). При увеличении мольного соотношения пероксид водорода : сера с 2:1 до 4:1 наблюдается рост степени обессеривания, тогда как дальнейшее увеличение количества окислителя не приводит к увеличению степени обессеривания. Данный факт, по-видимому, связан с тем, что оставшиеся серосодержащие соединения труднее вступают в реакции окисления за счет

стерических затруднений или низкой электронной плотности и для их окисления требуются более жесткие условия проведения процесса.

Зависимость степени обессеривания бензиновой и дизельной фракций приведены на рис. 3.161б. Следует отметить, что основное количество сернистых соединений в бензиновой фракции окисляется за первые 30 мин, а в дизельной – за 2 ч, что связано с различной природой сернистых соединений и их реакционной способностью.

Таким образом, при переходе от модельных смесей к реальным углеводородным фракциям степень обессеривания снижается. Как указывалось выше, данный факт может быть связан как с природой серосодержащих соединений и наличием трудноокисляемых и стерически затрудненных субстратов, так и протеканием побочных процессов окисления углеводородных компонентов. Очевидно, что оптимальные условия для окисления модельных смесей и реальных фракций могут отличаться, поэтому при переходе к реальным нефтяным фракциям требуется более детально исследовать влияние условий проведения процесса на остаточное содержание серы, а также на свойства очищаемой фракции.

3.3.1.2 Катализаторы с Бренстедовскими кислотными центрами

Катализатор PAF-30-SO₃H, содержащий в своем составе сульфо-группы, иммобилизованные на поверхности пористого ароматического каркаса, и ранее показавший хорошие результаты при окислении модельных смесей, был использован для окислительного обессеривания прямогонных бензиновой и дизельной фракций с содержанием общей серы 700 и 2500 ppm соответственно [276].

Окислительное обессеривание также проводили в две стадии. На первом этапе окисляли углеводородное сырье при следующих условиях: H₂O₂ : S = 6:1 (мольн.), 18 мг PAF-30-SO₃H/10 мл сырья, 70 °С, 60 мин. На втором этапе окисленные соединения серы экстрагировали адсорбцией на силикагеле. В результате очистки в указанных условиях удалось снизить содержание серы в

бензиновой и дизельной фракциях на 99 % (до 7 ppm) и 71 % (до 725 ppm) соответственно.

Для оценки того, какие классы соединений серы были удалены при окислительном обессеривании, топливные фракции и продукты их окисления были проанализированы методом двумерной газовой хроматографии высокого разрешения. Общий вид хроматограмм свидетельствует о сохранении состава как бензиновой, так и дизельной фракций (рис. 3.162). Побочные продукты окисления углеводородов – спирты, фенолы, карбонильные и карбоксильные соединения не обнаружены, что подтверждает высокую селективность окисления в присутствии синтезированного катализатора.

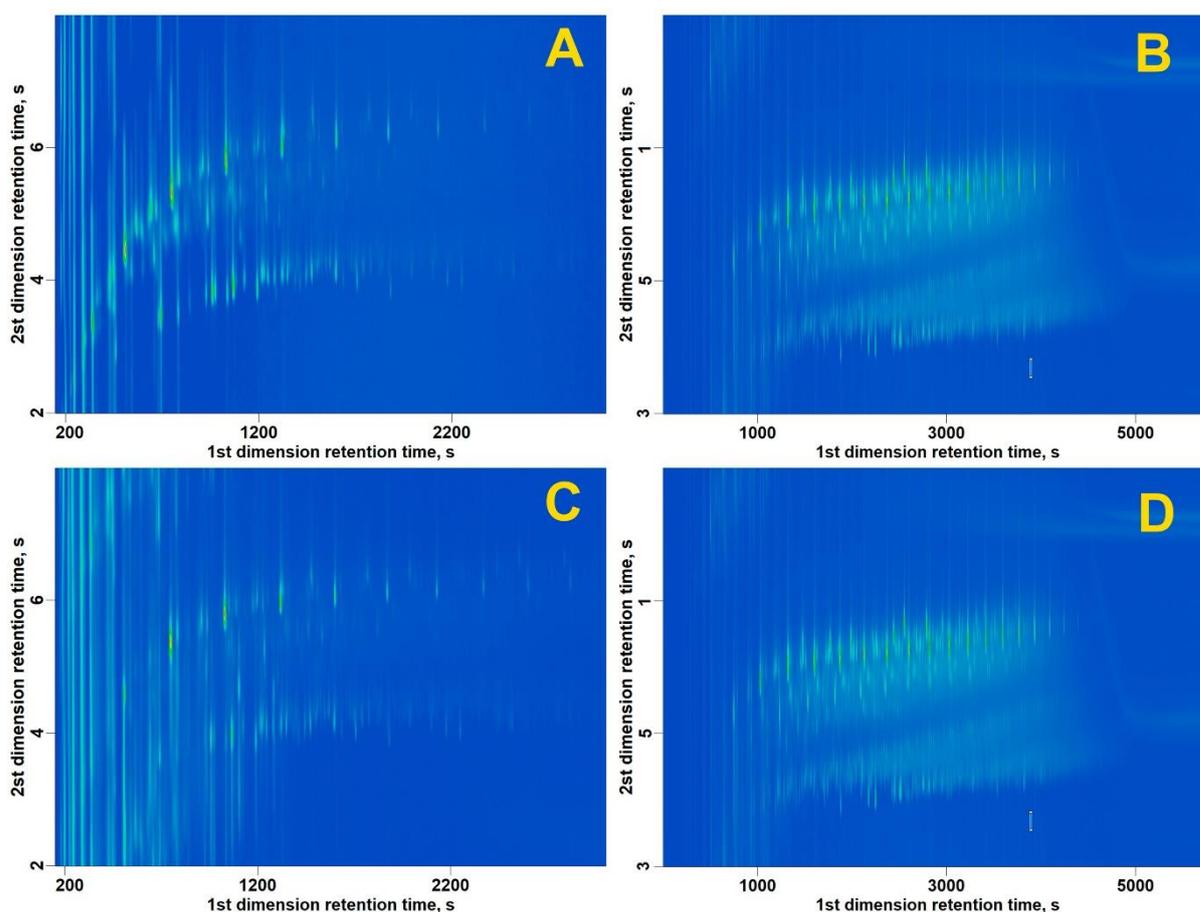


Рисунок 3.162. 2D-хроматограммы сырого бензина (А) и дизельного топлива (В) и продуктов после сероочистки (С и D соответственно).

Для определения состава соединений серы в топливных фракциях был проведен анализ всех зарегистрированных ионов. Все ионы состава $C_xH_yS_z$

были классифицированы по количеству атомов углерода и степени ненасыщенности (эквивалент кольца и двойной связи, RDBE). Видно, что сернистые соединения в бензине (рис. 3.163) представлены различными меркаптанами и сульфидами (RDBE = 0 – 0,5), тиофанами (RDBE = 1 – 1,5), несколькими полициклическими нафтеновыми сульфидами (RDBE = 2-4), и производными бензотиофена (RDBE = 6–6,5) и некоторыми производными дибензотиофена (RDBE = 9–9,5). Можно отметить, что при очистке удаляется большая часть легкоокисляемых соединений, а после окисления в бензине соединения серы в основном представлены бензотиофенами и дибензотиофенами (рис. 3.164).

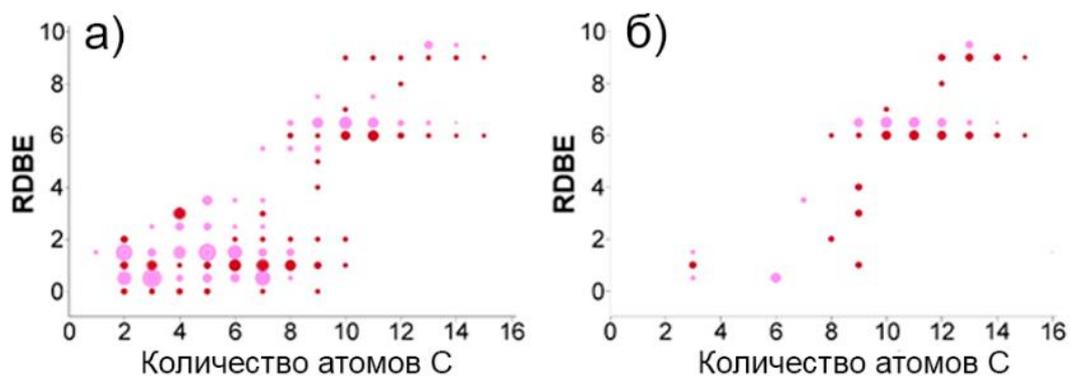


Рисунок 3.163. График зависимости эквивалента кольца и двойной связи от количества углерода для ионов в сыром бензине (А) и бензине после окислительной обработки (В)

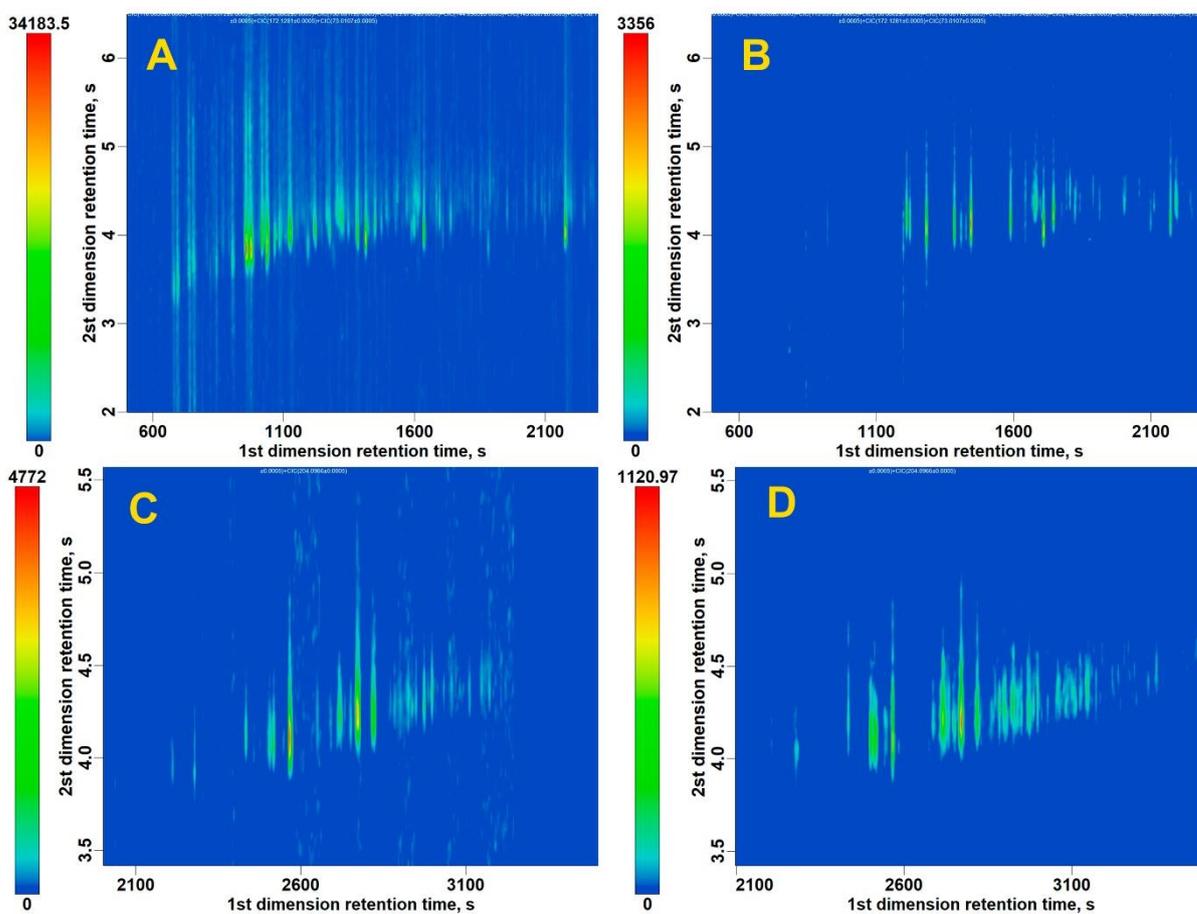


Рисунок. 3.164. Сигналы от тиофанов (ионы с $RDBE = 1 - 1,5$) и бензотиофанов (ионы с $RDBE = 6 - 6,5$) в сыром бензине (А и С соответственно) и бензине после обработки (В и D соответственно)

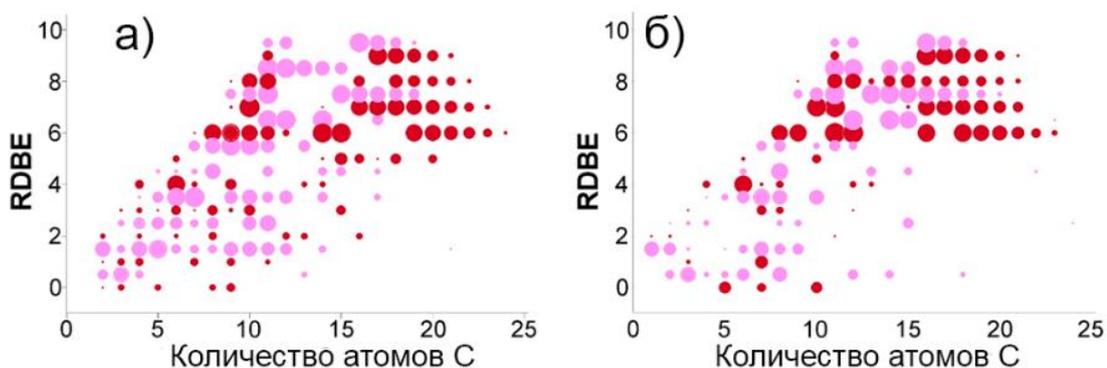


Рисунок 3.165. График зависимости эквивалента кольца и двойной связи от количества углерода для ионов в сыром дизельном топливе (А) и дизельном топливе после окислительной обработки (В)

В случае дизельного топлива удаление соединений серы также происходит в основном за счет окисления легкоокисляемых сероорганических субстратов ($RDBE < 6$) (рис. 3.165). Ионы бензо- и дибензотиофенов сохраняют свою интенсивность, что свидетельствует о низкой скорости их окисления. Полученные результаты коррелируют со скоростью окисления модельных соединений, представленных в разделе 1.2. Таким образом, показано, что полученные катализаторы могут быть использованы для окислительного обессеривания реальных углеводородных фракций. При этом при переходе от легкой бензиновой к более тяжелой дизельной фракции в одинаковых условиях проведения процесса степень удаления серы существенно снижается. Результаты хроматомасс-спектрометрического анализа свидетельствуют о том, что понижение степени окисления при переходе от бензиновой к дизельной фракции связано в основном не с протеканием побочных реакций, а с низкой скоростью окисления сероорганических субстратов, в частности, производных бензо- и дибензотиофена, наличие которых фиксируется в очищенной фракции после окислительной обработки. Таким образом, для исчерпывающего окисления серосодержащих субстратов в каждой фракции требуется подбирать свои условия проведения процесса.

3.3.1.3 Комбинированные гетерогенные катализаторы

Как было показано выше в разделе 1.3.2.1, в присутствии комбинированных гетерогенных катализаторов, содержащих фрагмент

никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, иммобилизованных на поверхности SBA-15, удастся достичь исчерпывающего окисления модельной смеси дибензотиофена за ультракороткое время 5 мин. Указанный комбинированный гетерогенный катализатор HPMo/NA-SBA-15 (или HPMo-НК-SBA-15) и катализатор сравнения, содержащий только остаток фосфорномолибденовой кислоты HPMo/SBA-15, были применены для окислительного обессеривания прямогонных бензиновой, керосиновой и дизельной фракций [353].

Окислительное обессеривание проводили в две стадии: на первой окисляли серосодержащие соединения в присутствии указанных катализаторов, а на второй – продукты окисления экстрагировали ацетонитрилом. Выбор экстрагента обусловлен его хорошей растворяющей способностью по отношению к сульфонам, а также его относительно низкой температурой кипения. Относительно низкая температура кипения упрощает регенерацию такого экстрагента ректификацией с одновременным выделением концентрата сульфоксидов и сульфонов.

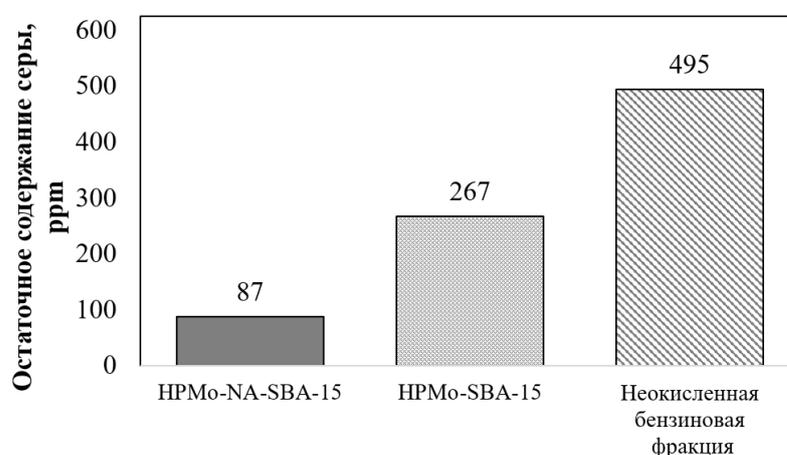


Рисунок. 3.166. Окислительное обессеривание бензиновой фракции. Сравнение катализаторов. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора.

Следует отметить, что без использования катализатора содержание серы в бензиновой фракции снижается с 625 до 495 ppm, что обусловлено извлечением части неокисленных серосодержащих соединений ацетонитрилом при холостой экстракции (рис. 3.166). Катализатор, содержащий два активных центра (HPMo-НК-SBA-15), показывает

существенно лучшие результаты (87 ppm) по сравнению с катализатором, содержащим только фосфорномолибденовую кислоту в качестве активной фазы (267 ppm). Как было показано выше в разделе 1.3, сочетание остатка фосфорномолибденовой кислоты с карбоксильными группами дает значительно лучшие результаты по сравнению с катализатором HPMo/SBA-15 при окислении модельной смеси дибензотиофена. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данная закономерность сохраняется и при переходе к реальным углеводородным фракциями.

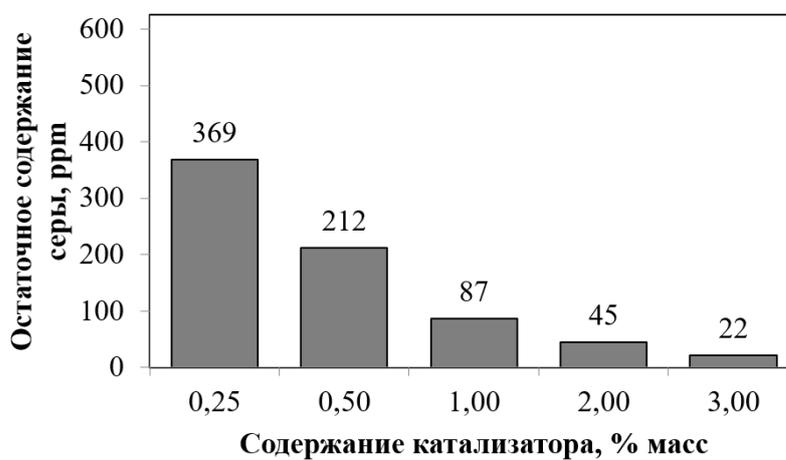


Рисунок 3.167. Окислительное обессеривание бензиновой фракции. Варьирование дозировки катализатора. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин, HPMo-NA-SBA-15 катализатор

Увеличение дозировки катализатора ведет к монотонному улучшению результатов (рис. 3.167). При 3%-ой загрузке катализатора остаточное содержание серы при прочих равных условиях после очистки составляет 22 ppm.

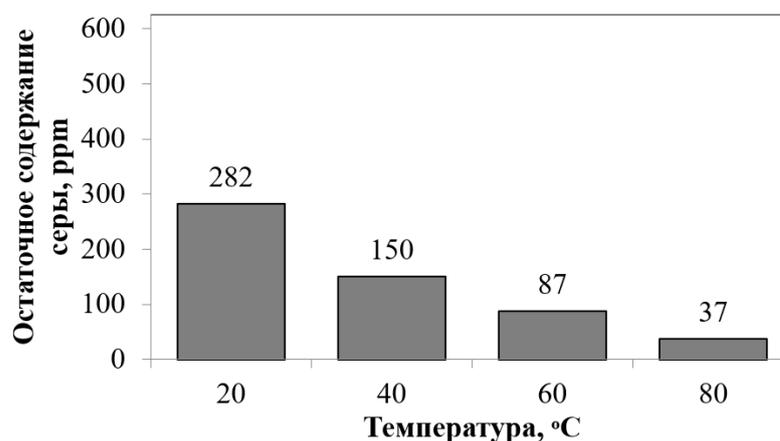


Рисунок 3.168. Окислительное обессеривание бензиновой фракции. Варьирование температуры. Условия: 60°C, $H_2O_2 : S = 6:1$, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора НРМо-NA-SBA-15.

Интересно отметить, что процесс окисления серосодержащих соединений в присутствии катализатора НРМо-НК-SBA-15 начинается уже при комнатной температуре (остаточное содержание серы 282 ppm, рис. 3.168), тогда как в случае с НРМо/SBA-15 аналогичный результат (остаточное содержание серы 267 ppm) достигается только при 60°C. При этом увеличение температуры реакции ведет к снижению остаточного содержания серы, что связано с увеличением скорости реакции окисления серосодержащих соединений с ростом температуры.

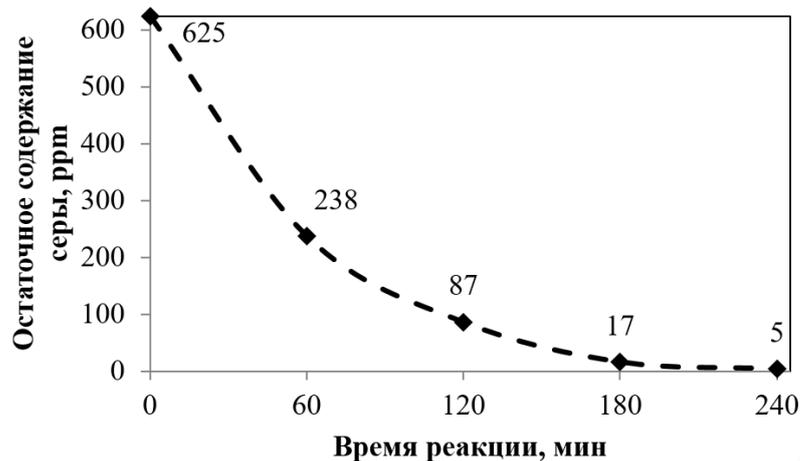


Рисунок 3.169. Окислительное обессеривание бензиновой фракции. Варьирование времени реакции. Условия: 60°C, $H_2O_2 : S = 6:1$, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора НРМо-NA-SBA-15

Увеличение времени реакции до 4 ч (рис. 3.169) позволяет достичь ультранизких значений по остаточному содержанию серы (5 ppm), что в свою очередь открывает перспективы для использования предложенного метода с

целью получения компонентов современных моторных топлив, отвечающих строгим экологическим стандартам.

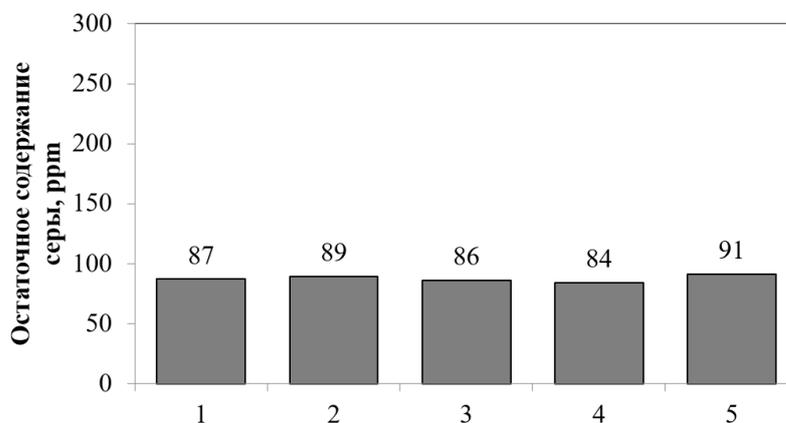


Рисунок 3.170. Окислительное обессеривание бензиновой фракции. Повторное использование катализатора. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора НРМО–НК–SBA-15

Для определения возможности повторного использования катализатора НРМО-НК-SBA-15 после каждого процесса окисления его отделяли от реакционной смеси центрифугированием, промывали ацетоном для удаления адсорбированных продуктов окисления и сушили при 80°C и пониженном давлении в течение 4 ч. Полученные результаты указывают на то, что катализатор сохраняет свою активность как минимум при 5 циклах окисления/регенерации (рис. 3.170), а незначительные изменения остаточного содержания серы связаны с ошибкой эксперимента, составляющей 5%.

Таблица 3.36. Остаточное содержание серы в бензиновой фракции при различных способах извлечения продуктов окисления. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора НРМО–НК–SBA-15.

	Остаточное содержание серы, ppm
Экстракция: экстрагент : бензин = 1:1 по объему	
Метанол CH ₃ OH	17
Ацетонитрил CH ₃ CN	5
ДМФА	3
Адсорбция: 3 г адсорбента на 20 мл бензина	
Силикагель АСКГ	5
Al ₂ O ₃	23

В рамках работы также проводили исследование влияния способа извлечения продуктов окисления на остаточное содержание серы в очищаемом продукте (табл. 3.36). Для этого использовали два различных

подхода – экстракцию органическими растворителями и адсорбцию полярными сорбентами. Согласно полученным результатам, ультранизкого содержания серы удается достичь при использовании ДМФА либо ацетонитрила в качестве экстрагентов. Использование метанола позволяет удалять значительное количество продуктов окисления, при этом остаточное содержание серы составляет 17 ppm, что не соответствует ультранизкому содержанию общей серы. Адсорбция на силикагеле марки АСКГ также позволяет получать очищенное сырье с ультранизким содержанием серы 5 ppm, тогда как в случае оксида алюминия не удастся полностью извлечь продукты окисления из углеводородной среды. Поэтому с учетом полученных результатов для извлечения продуктов окисления сероорганических соединений, содержащихся в керосиновой и дизельной фракциях, использовали далее метод экстракции диметилформамидом. Переход к использованию диметилформамида для более тяжелых фракций (керосиновой и дизельной) обусловлен образованием трудноразделяемых эмульсий при экстракции ацетонитрилом. Таким образом, для бензиновой фракции подобраны условия, позволяющие получать очищенное сырье с ультранизким содержанием серы (5 ppm) с использованием синтезированного катализатора: время реакции 4 ч, температура 60°C, массовая доля катализатора НРМо-НК-SBA-15 1%, мольное соотношение пероксид водорода : сера 6:1. Согласно расчетам потери бензиновой фракции составили 0,8%, что может быть связано как с механическими потерями, так и с частичной экстракцией ароматических углеводородов в ацетонитрил.

При переходе к более тяжелым фракциям (керосиновой и дизельной) характер и природа серосодержащих субстратов изменяются: начинают преобладать не сульфиды и меркаптаны, как в бензиновой фракции, а гетероароматические соединения – производные тиофена, бензо- и дибензотиофенов. Указанные соединения значительно труднее вступают в реакции окисления, что обусловлено пониженной электронной плотностью на атоме серы у данных соединений. Поэтому, как правило, для каждой фракции

требуется подбор условий проведения процесса, которые позволяют проводить окисление максимально полно и охватывать весь спектр сероорганических субстратов, представленных во фракции.

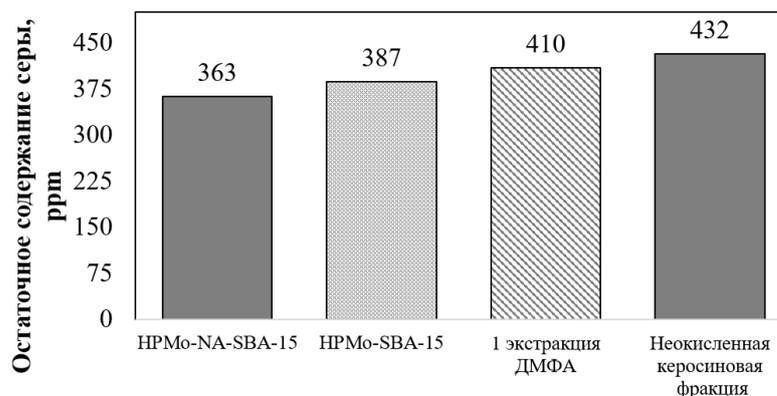


Рисунок 3.171. Окислительное обессеривание керосина. Сравнение катализаторов. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора

Для окислительного обессеривания использовали прямогонную керосиновую фракцию Омского НПЗ. В указанных условиях (время реакции 120 мин, температура 60°C) удается снизить содержание серы с 432 ppm до 363 ppm для катализатора НРМо-НК-SBA-15 (рис. 3.171). В присутствии катализатора сравнения НРМо/SBA-15 результаты по остаточному содержанию серы не лучше – 387 ppm, а после холостой экстракции неокисленной фракции диметилформамидом остаточное содержание серы составляет 410 ppm.

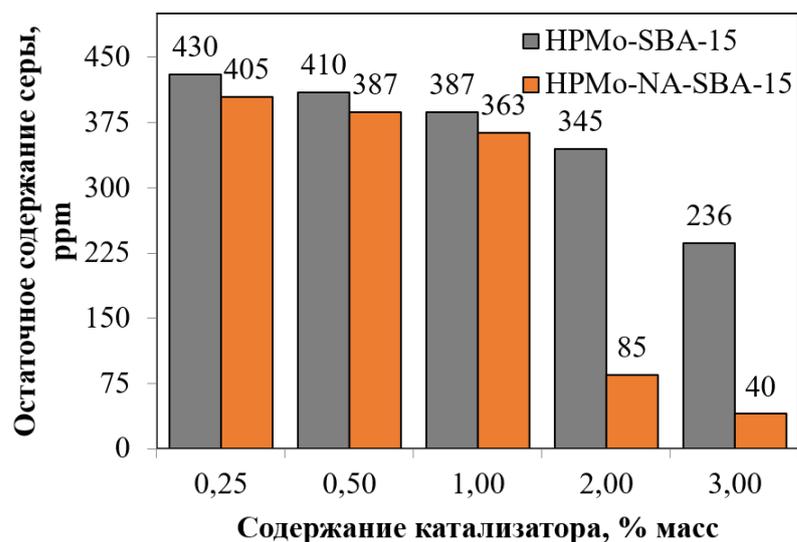


Рисунок 3.172. Окислительное обессеривание керосина. Варьирование дозировки катализатора. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин

Варьирование количества катализатора показывает, что при использовании обоих катализаторов уменьшение дозировки с 1% до 0,25% ведет к монотонному ухудшению получаемых результатов с незначительной разницей от природы катализатора (рис. 3.172). При этом увеличение дозировки катализатора до 2 и 3% ведет к существенному улучшению результатов и позволяет достичь остаточного содержания серы 85 и 40 ppm соответственно, при этом разница между двумя катализаторами резко увеличивается. Для дальнейших экспериментов использовали дозировку катализатора 2%.

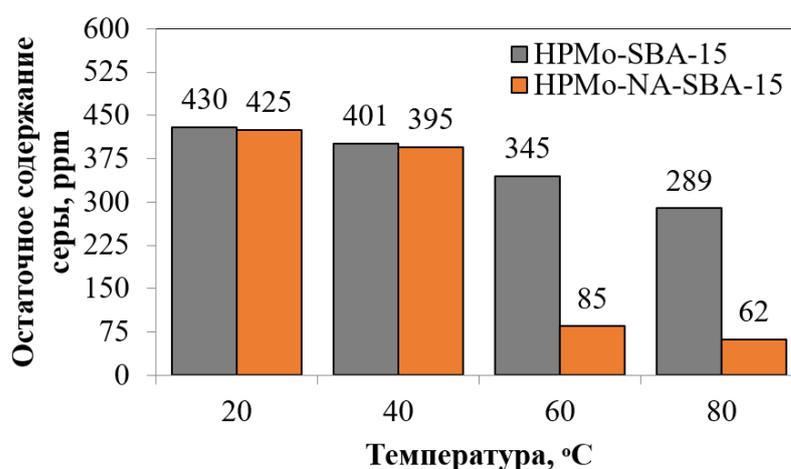


Рисунок 3.173. Окислительное обессеривание керосина. Варьирование температуры. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин, 2,0 масс.% катализатора

Согласно результатам по варьированию температуры реакции (рис. 3.173), при комнатной температуре и 40°C реакция окисления практически не

идет, т.к. значения по остаточному содержанию серы близки к значению, полученному при холостой экстракции диметилформамидом неокисленной фракции. Резкое снижение остаточного содержания серы наблюдается для катализатора НРМо-НК-SBA-15 при увеличении температуры реакции до 60°C, что хорошо соотносится с результатами по окислению модельных смесей, представленному в разделе 1.3. Следует отметить, что в наиболее жестких условиях при 80°C в присутствии катализатора сравнения НРМо/SBA-15 удается достичь остаточного содержания серы всего 289 ppm, что составляет менее половины от исходного значения.

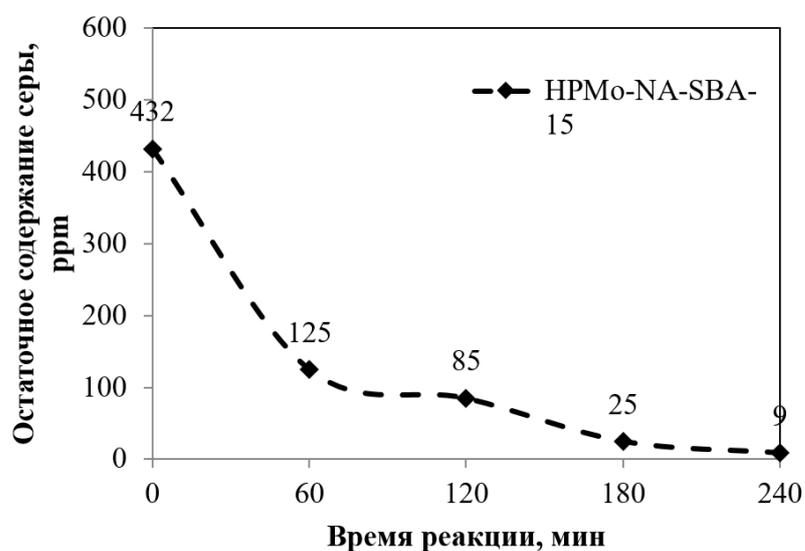


Рисунок 3.174. Окислительное обессеривание керосина. Варьирование времени реакции. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 2,0 масс.% катализатора НРМо-НК-SBA-15

Варьирование времени реакции проводили при температуре 60°C и дозировке катализатора 2% (рис. 3.174). Следует отметить, что уже через час после начала реакции остаточное содержание серы снижается более чем в 3 раза и составляет 125 ppm. При этом для достижения ультранизкого содержания серы окисление следует проводить не менее 4 ч. Таким образом для керосиновой фракции также подобраны условия, позволяющие снижать содержание серы до ультранизких значений (9 ppm): 60°C, мольное соотношение пероксид водорода : сера 6:1, 4 ч, 2,0 масс.% катализатора НРМо-НК-SBA-15.

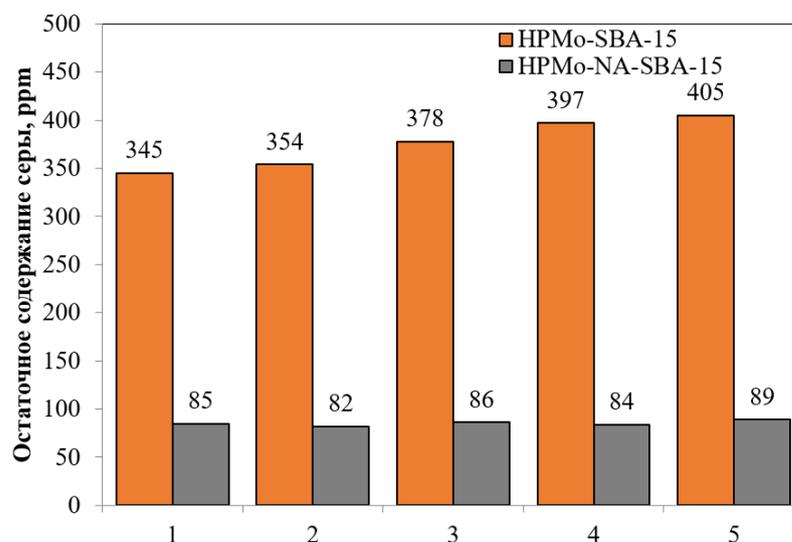


Рисунок 3.175. Окислительное обессеривание керосина. Повторное использование катализаторов. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 6:1, 120 мин, 2,0 масс.% катализатора HPMo-NA-SBA-15

Опыты с регенерацией катализатора проводили по аналогии с бензиновой фракцией: после каждого этапа окисления катализатор выделяли, промывали для удаления адсорбированных сульфонов, сушили и потом использовали повторно. Для керосиновой фракции опыты с регенерацией проводили как для катализатора HPMo-НК-SBA-15, так и для катализатора сравнения HPMo/SBA-15 (рис. 3.175). Следует отметить, что в первом случае по аналогии с экспериментами на бензиновой фракции катализатор сохраняет свою активность в течение 5 циклов: значения остаточного содержания серы в керосиновой фракции сопоставимы. В случае катализатора сравнения наблюдается увеличение остаточного содержания серы на каждом последующем цикле, что может свидетельствовать о вымывании активной фазы с поверхности носителя. На пятом цикле окисления остаточное содержание серы составляет 405 ppm, что близко к значению холостой экстракции – 410 ppm.

При переходе от керосиновой к дизельной фракции увеличивается содержание производных дибензотиофена по сравнению с бензотиофеном. Учитывая более высокую электронную плотность на атоме серы дибензотиофена следует ожидать улучшения результатов по остаточному содержанию серы при переходе к дизельной фракции. Вместе с тем, в

дизельной фракции содержится значительное количество углеводородных компонентов, которые могут вступать в реакции окисления, в частности алкилнафталины и другие производные полиароматических соединений, что может снижать эффективность проведения процесса. Также значительное влияние на эффективность окисления оказывает наличие стерических затруднений у атома серы, как было показано выше при окислении модельных смесей. Поэтому для дизельной фракции исследовали влияние условий проведения окисления на остаточное содержание серы.

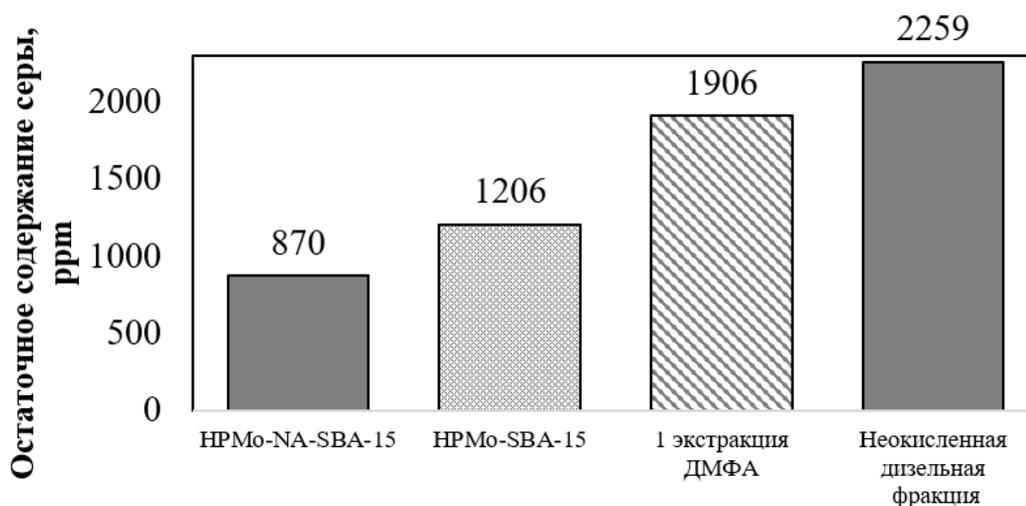


Рисунок 3.176. Окислительное обессеривание дизельной фракции. Сравнение катализаторов. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 4:1, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора

В отличие от керосиновой фракции, в случае дизельной фракции при холостой экстракции остаточное содержание серы снижается значительно (с 2259 до 1906 ppm, рис. 3.176). В присутствии катализатора сравнения HPMo/SBA-15 в выбранных ранее стандартных условиях (60°C, H₂O₂ : S = 4:1, 120 мин, 1,0 масс.% катализатора) остаточное содержание серы составило 1206 ppm, а для катализатора HPMo-НК-SBA-15 – 870 ppm. Вне зависимости от типа фракции, ее углеводородного состава и природы серосодержащих соединений, лучшие результаты достигаются в присутствии комбинированного катализатора. Важно отметить, что в дизельной фракции вероятность протекания побочных процессов окисления углеводородных компонентов выше по сравнению с бензиновой, за счет наличия алкилзамещенных полиароматических соединений, а также би- и

трициклических нафтеновых углеводородов, содержащих активные третичные атомы углерода. При этом использование комбинированного катализатора также показывает лучшие результаты. Этот факт свидетельствует о том, что наличие Бренstedовских кислотных центров в составе катализатора, не ведет к снижению селективности процесса и преимущественно окисляются серосодержащие субстраты.

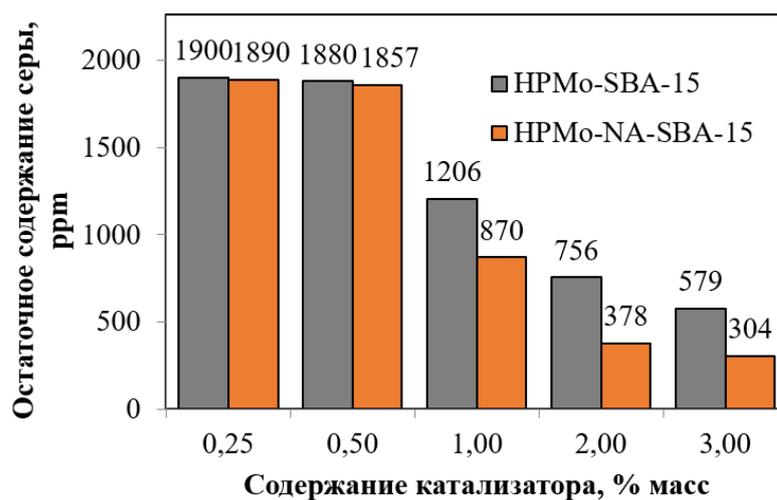


Рисунок 3.177. Окислительное обессеривание дизельной фракции. Варьирование дозировки катализатора. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 4:1, 120 мин

Как и в случае с керосиновой фракцией, получаемые результаты значительно зависят от дозировки катализатора: при снижении дозировки менее 1% происходит увеличение остаточного содержания серы для обоих катализаторов, тогда как увеличение дозировки до 2 и 3% массовых позволяет более чем в два раза снизить остаточное содержание серы (рис. 3.177).

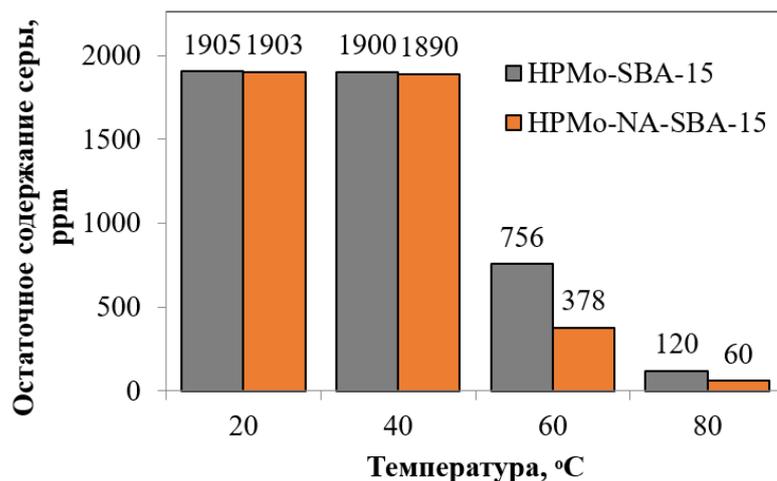


Рисунок 3.178. Окислительное обессеривание дизельной фракции. Варьирование температуры. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 4:1, 120 мин, 2,0 масс.% катализатора

При 20 и 40°C в присутствии обоих типов катализаторов остаточное содержание серы близко к значениям, соответствующим холостой экстракции без окисления, что свидетельствует об отсутствии протекания реакций окисления (рис. 3.178). Данный факт свидетельствует о том, что сера преимущественно содержится в виде трудноокисляемых гетероароматических соединений: производных бензо- и дибензотиофена. При увеличении температуры реакции до 60 и далее до 80°C происходит резкое снижение остаточного содержания серы для обоих катализаторов.

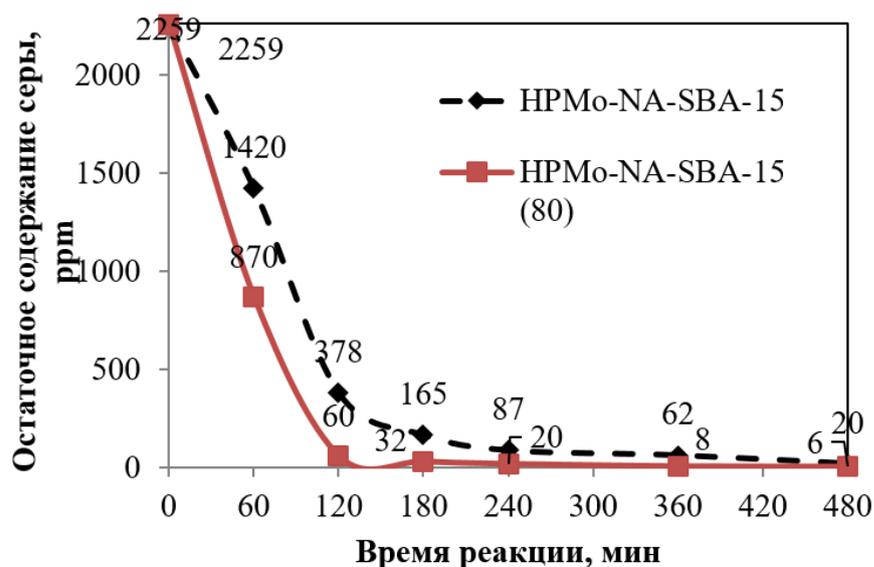


Рисунок 3.179. Окислительное обессеривание дизельной фракции. Варьирование времени реакции (черный график – 60°C, красный – 80°C). Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 4:1, 2,0 масс.% катализатора НРМо–НК–SBA-15

При температурах 60 и 80°C проводили исследование влияния времени окисления на остаточное содержание серы (рис. 3.179). При обеих температурах основное количество серосодержащих соединений окисляется за первые 2 часа. Однако в случае с дизельной фракцией при температуре 60°C не удастся достичь ультранизкого содержания серы даже через 8 ч протекания реакции (остаточное содержание серы составило 20 ppm). Увеличение температуры реакции до 80°C позволяет достигать содержания серы менее 10 ppm через 6 ч. Такой результат, по-видимому, связан с наличием в составе дизельной фракции алкилзамещенных производных бензо- и дибензотиофена, которые ввиду стерических затруднений существенно сложнее вступают в реакции окисления. Таким образом, для дизельной фракции также подобраны условия, позволяющие достигать минимального остаточного содержания серы: 80°C, мольное соотношение пероксид водорода : сера 4:1, 2,0 масс.% катализатора НРМо–НК–SBA-15, 6 ч.

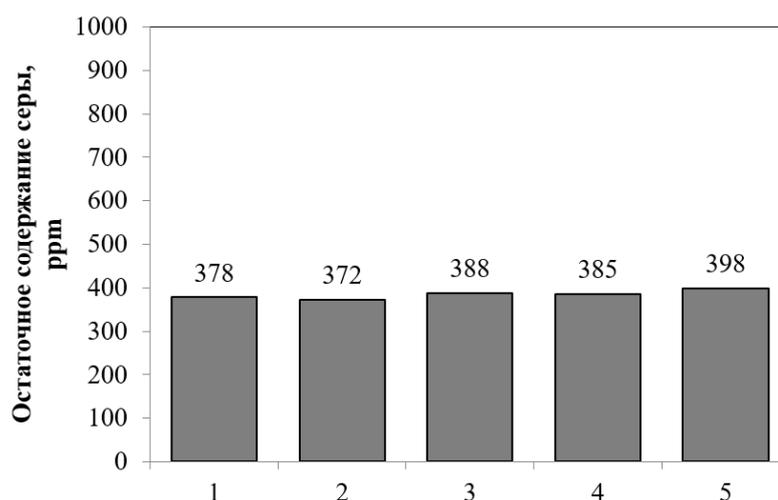


Рисунок 3.180. Окислительное обессеривание дизельной фракции. Повторное использование катализатора. Условия: 60°C, H₂O₂ : S = 4:1, 120 мин, 2,0 масс.% катализатора НРМо–НК–SBA-15

Изменение типа сырья практически не отражается на возможности повторного использования. Катализатор НРМо–НК–SBA-15 позволяет получать сопоставимые результаты по остаточному содержанию серы в течение не менее 5 циклов окисления-регенерации, что свидетельствует о стабильности работы катализатора для различных типов углеводородных фракций (рис. 3.180).

Таблица 3.37. Результаты определения текстурных характеристик и элементного анализа образцов катализаторов после 5 циклов окисление-регенерация

Образец	Текстурные характеристики			Содержание элементов, % масс.	
	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм	Mo	Cl
НРМо/SBA-15 (рег)	691	0,78	4,6	3,3	-
НРМо-НК-SBA-15 (рег)	529	0,59	4,5	3,7	0,12

Два катализатора НРМо/SBA-15 и НРМо–НК–SBA-15 после пяти циклов окисления-регенерации в процессе окислительного обессеривания керосиновой фракции были наработаны и исследованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, а также методом элементного анализа (табл. 3.37). Согласно полученным результатам, текстурные характеристики для обоих катализаторов близки к значениям для свежеприготовленных катализаторов, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры катализатора после окислительного обессеривания. Для катализатора сравнения НРМо/SBA-15 фиксируется снижение

содержания молибдена после регенерции, что свидетельствует о вымывании активной фазы с поверхности носителя. Данный факт хорошо коррелирует с результатами каталитических экспериментов, согласно которым после каждого цикла окисления остаточное содержание серы в керосине увеличивалось. Для катализатора НРМо–НК–SBA-15, содержащего фрагмент никотиновой кислоты, ковалентно связанной с поверхностью, изменений в массовой доле молибдена не наблюдается, что свидетельствует о надежном закреплении активной фазы. Таким образом, наличие ковалентно связанной с поверхностью никотиновой кислоты позволяет не только повысить активность синтезированного катализатора, но и надежно удерживать активную фазу – остаток фосфорномолибденовой кислоты, вне зависимости от того, проводится окисление модельной смеси или реальной углеводородной фракции.

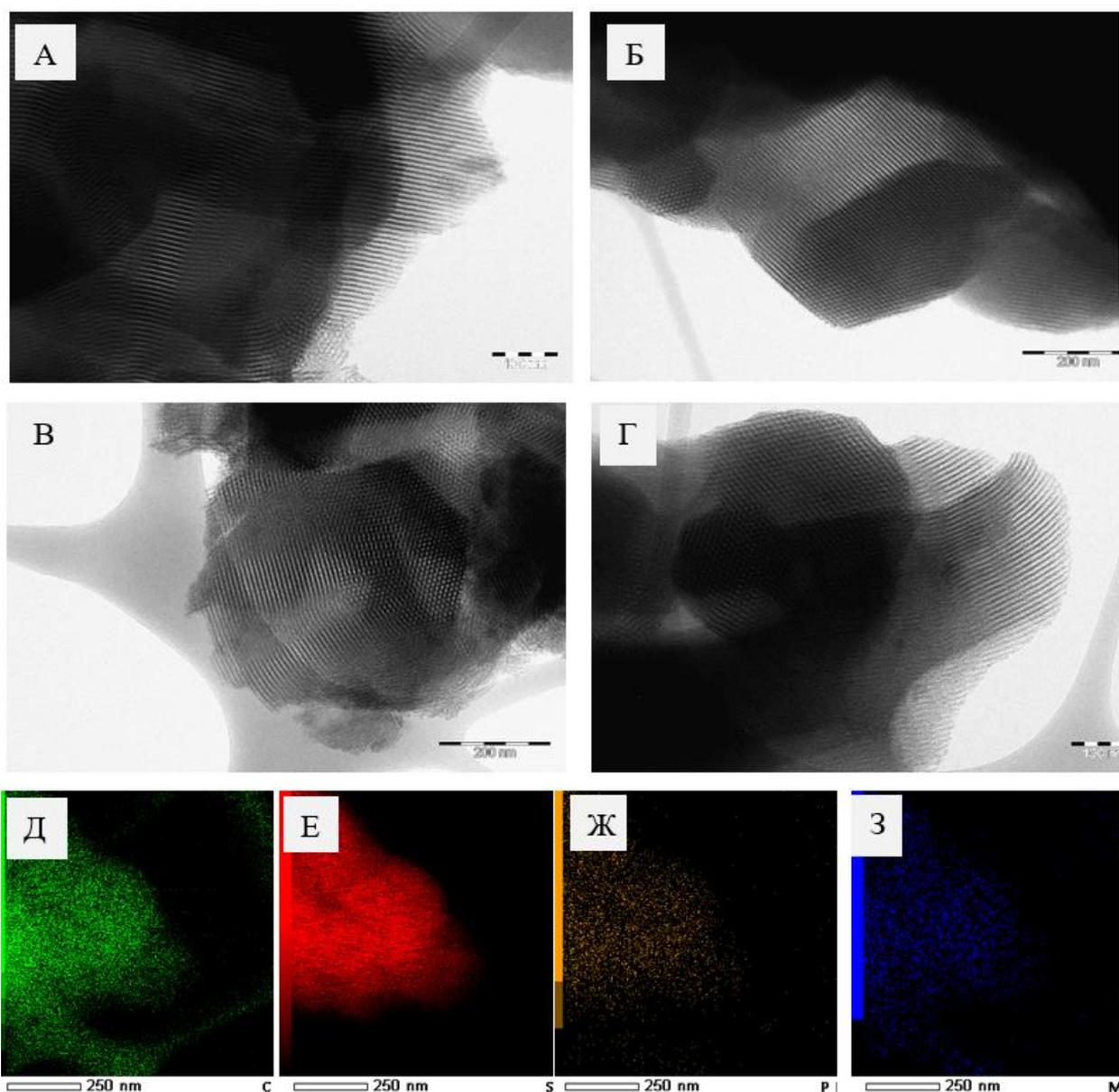


Рисунок 3.181. Микрофотографии ПЭМ образцов исходного катализатора НРМо-НК-SBA-15 (А, Б) и отработанного НРМо-НК-SBA-15 (В, Г), и элементное распределение в отработанном катализаторе (Д-кремний, Е-кислород, Ж-азот, З-молибден)

Сравнение микрофотографий ПЭМ свежесинтезированного и регенерированного катализаторов НРМо-НК-SBA-15 показывает, что на обеих фотографиях видны каналы и гексагональные поры, соответствующие мезопористому носителю SBA-15, что свидетельствует о сохранении структуры катализатора в процессе окисления и регенерации. Данные по картированию свидетельствуют о равномерном распределении элементов (на рисунке приведены кремний, кислород, азот, молибден) в регенерированном катализаторе (рис. 3.181).

При проведении процесса окислительного обессеривания важным аспектом является исследование влияния данного процесса на свойства углеводородных фракций. Для проведения исследований использовали исходную и очищенную в определенных выше оптимальных условиях прямогонные бензиновую, керосиновую и дизельную фракции.

Таблица 3.38. Октановое/цетановое числа анализируемых фракций.

Фракция	Октановое число	Цетановое число
Исходная бензиновая фракция	64	-
Бензиновая фракция после окислительного обессеривания	64	-
Исходная дизельная фракция	-	48
Дизельная фракция после окислительного обессеривания	-	48

Октановое/цетановое числа определяли с использованием октанометра Shatox 300 (табл. 3.38). Согласно полученным результатам для бензиновой фракции октановое число не изменяется, что косвенно свидетельствует о селективности окисления серосодержащих соединений в бензиновой фракции. В случае дизельной фракции цетановое число также не изменяется. Данный факт может говорить как об отсутствии образования побочных продуктов окисления углеводородных компонентов, так и о том, что возможные побочные продукты удаляются в процессе экстракции сульфоксидов и сульфонов диметилформамидом.

Таблица 3.39. Кислотность анализируемых фракций

№	Фракция	Кислотность, мг КОН/ 100 мл топлива
1	Исходная бензиновая фракция	-
2	Бензиновая фракция после окислительного обессеривания	-
3	Исходная керосиновая фракция	0,2
4	Керосиновая фракция после окислительного обессеривания	0,2
5	Исходная дизельная фракция	1,5
6	Дизельная фракция после окислительного обессеривания	2,0

При окислении углеводородных компонентов одними из возможных продуктов могут являться карбоновые кислоты и фенолы, суммарное содержание которых можно количественно определять путем кислотно-

основного титрования по ГОСТ 5985-79. Сравнение кислотности исходной и очищенной фракций позволит сделать выводы об образовании в процессе окисления побочных продуктов (табл. 3.39). Для бензиновой фракции как до, так и после окислительного обессеривания органических кислот и фенолов не зафиксировано. В случае керосиновой фракции кислотность после процесса окислительного обессеривания не изменилась. В случае дизельной фракции кислотность после окислительного обессеривания возрастает с 1,5 мг КОН/100 мл до 2,0 мг КОН/100 мл фракции. Таким образом, результаты анализа кислотности фракций показывают, что при переходе от бензиновой к дизельной фракции вероятность протекания побочных реакций увеличивается, что также может быть объяснением ухудшения результатов окислительного обессеривания в случае дизельной фракции.

Таблица 3.40. Фракционный состав анализируемых фракций.

№	Фракция	Фракционный состав (температура выкипания объемной доли фракции)		
		10%	50%	90%
1	Исходная бензиновая фракция	71	119	185
2	Бензиновая фракция после окислительного обессеривания	75	125	188
3	Холостой опыт без окислителя (бензиновая фракция)	74	124	187
4	Исходная керосиновая фракция	165	190	225
5	Керосиновая фракция после окислительного обессеривания	165	190	225
6	Исходная дизельная фракция	225	295	340
7	Дизельная фракция после окислительного обессеривания	225	295	340

Согласно результатам атмосферной разгонки (табл. 3.40), процесс окислительного обессеривания не оказывает влияния на фракционный состав. В случае с бензиновой фракцией происходит потеря легких фракций, связанная не с процессом окисления, а с физическим испарением легких фракций при длительном проведении процесса, что подтверждается холостым экспериментом, в котором бензиновую фракцию перемешивали без окислителя и катализатора.

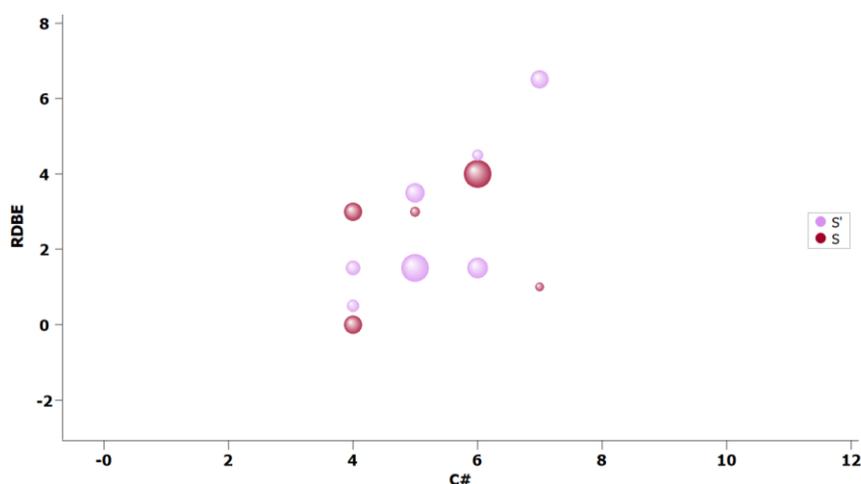


Рисунок 3.182. Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBe) для бензина до окисления

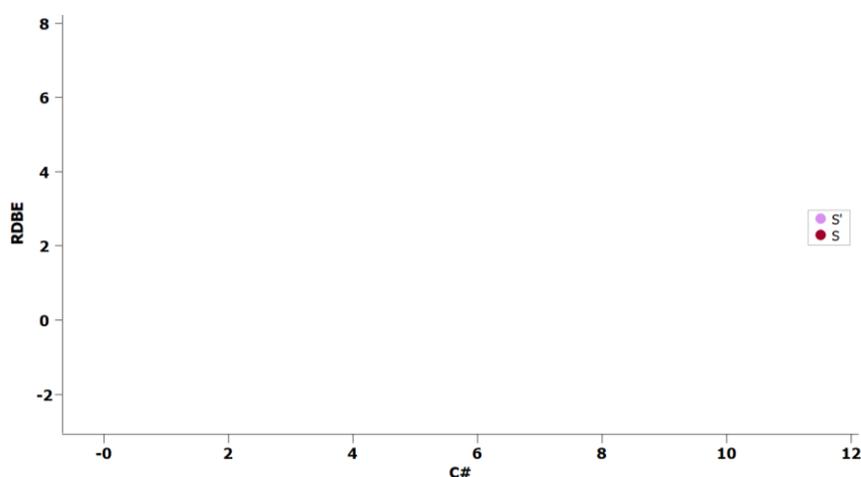


Рисунок 3.183. Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBe) для бензина после окисления

При помощи метода газовой хроматографии с времяпролётной масс-спектроскопией высокого разрешения был проведен анализ состава серосодержащих соединений бензиновой и керосиновой фракций до и после окисления. В случае бензиновой фракции (рис. 3.182) сернистые соединения представлены соединениями тиофенового ряда $C_{(4+n)}H_{(4+2n)}S$ ($RDBe = 3.5 - 4$, $C\# = 4 - 6$), а также насыщенными сернистыми соединениями ($RDBe < 4$, $C\# = 4 - 7$). После окислительного обессеривания (рис. 3.183) ионы от данных соединений обнаружены не были, что говорит о высокой степени обессеривания бензинового топлива.

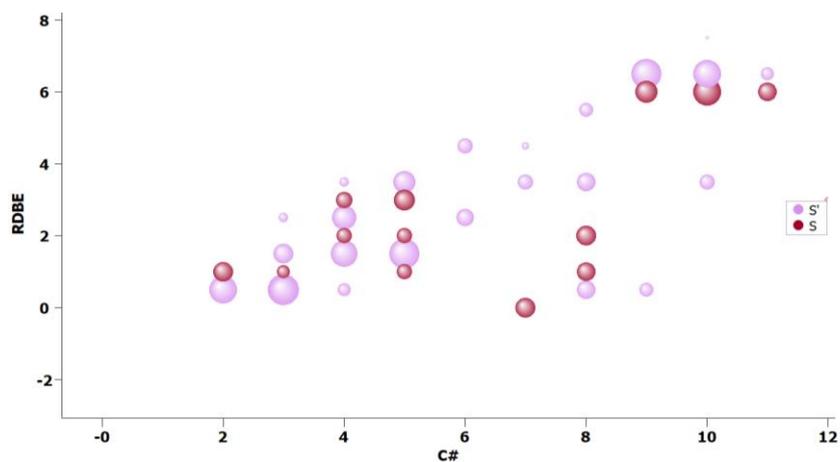


Рисунок 3.184. Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBE) для керосина до окисления

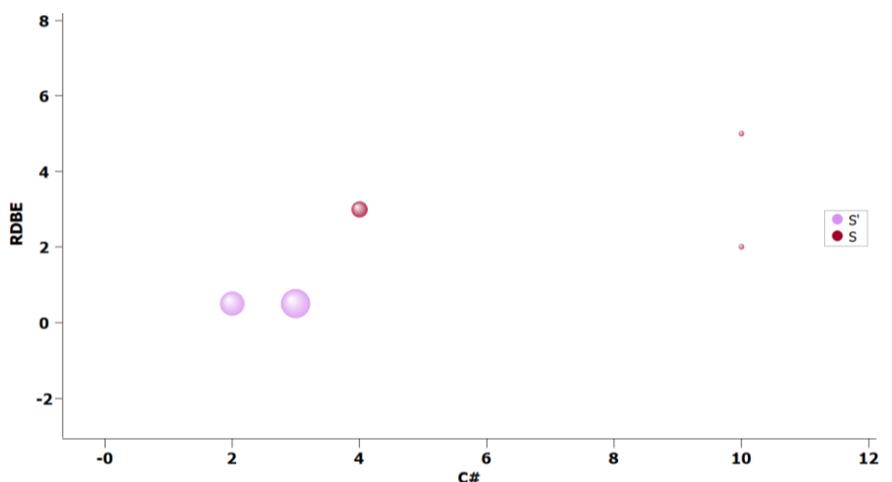


Рисунок 3.185. Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBE) для керосина после окисления

В случае с керосиновой фракцией состав сернистых соединений богаче: присутствуют как соединения тиофенового ряда, так и бензотиофенового ряда ($RDBE = 5 - 6.5$) (рис. 3.184). Окислительное обессеривание керосиновой фракции привело к удалению большей части сернистых соединений (рис. 3.185).

Ниже приведены хроматограммы исследуемых фракций: бензиновой (рис. 3.186), керосиновой (рис. 3.187) и дизельной (рис. 3.388) до и после окислительного обессеривания. Наложение хроматограмм исходной и очищенной фракции позволяет утверждать, что в целом, углеводородный состав нефтяных фракций в процессе окислительного обессеривания сохраняется.

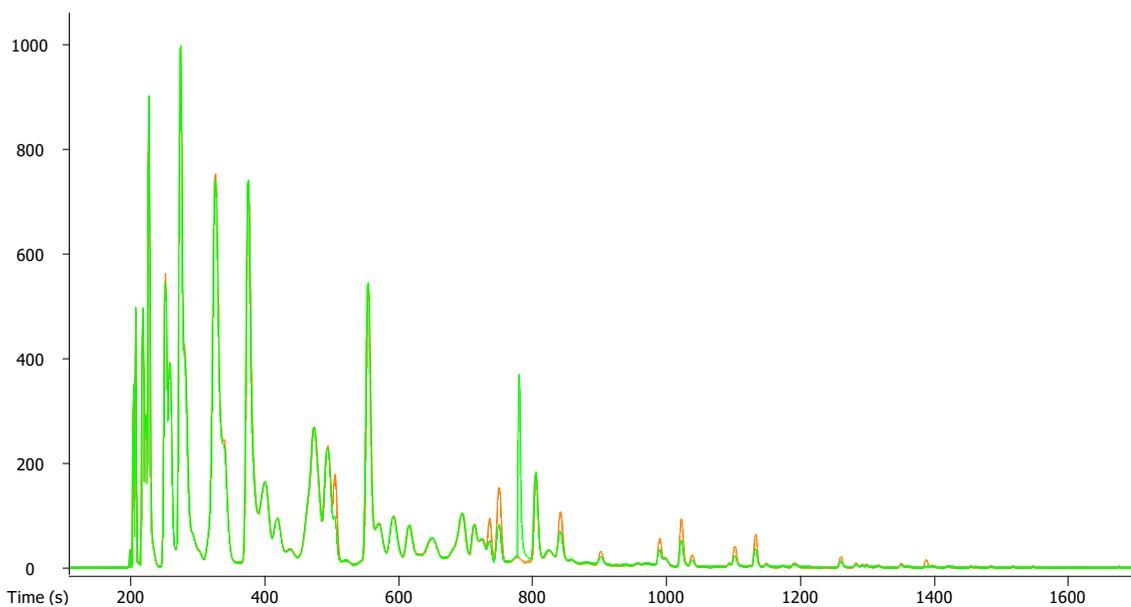


Рисунок 3.186. Наложение хроматограмм бензиновой фракции до (оранжевый) и после (зелёный) окисления

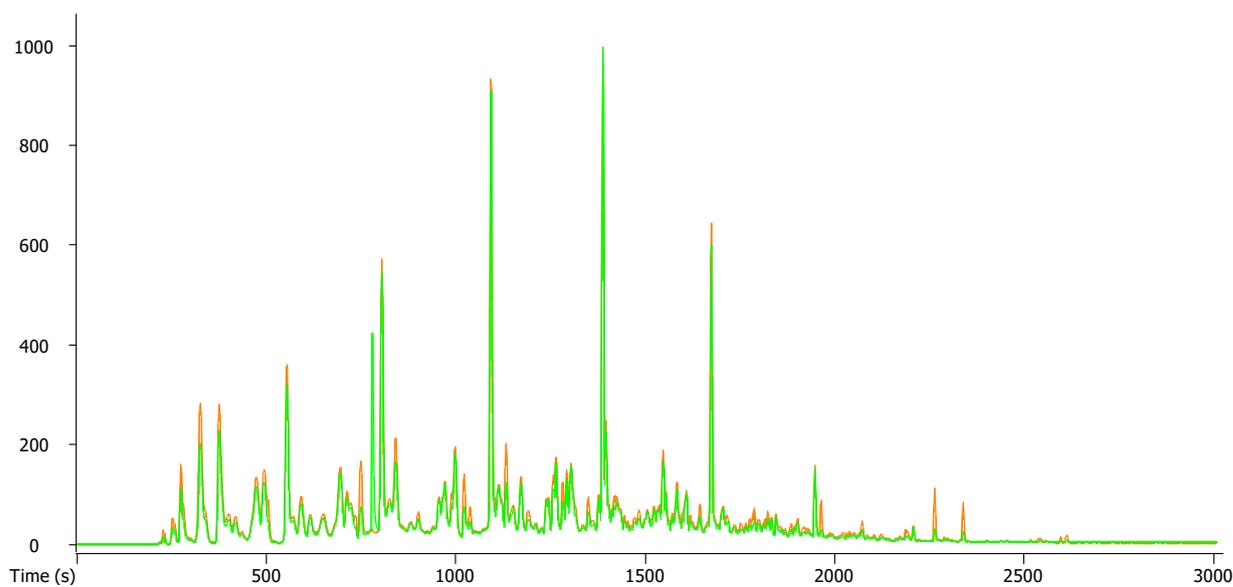


Рисунок 3.187. Наложение хроматограмм керосиновой фракции до (оранжевый) и после (зелёный) окисления

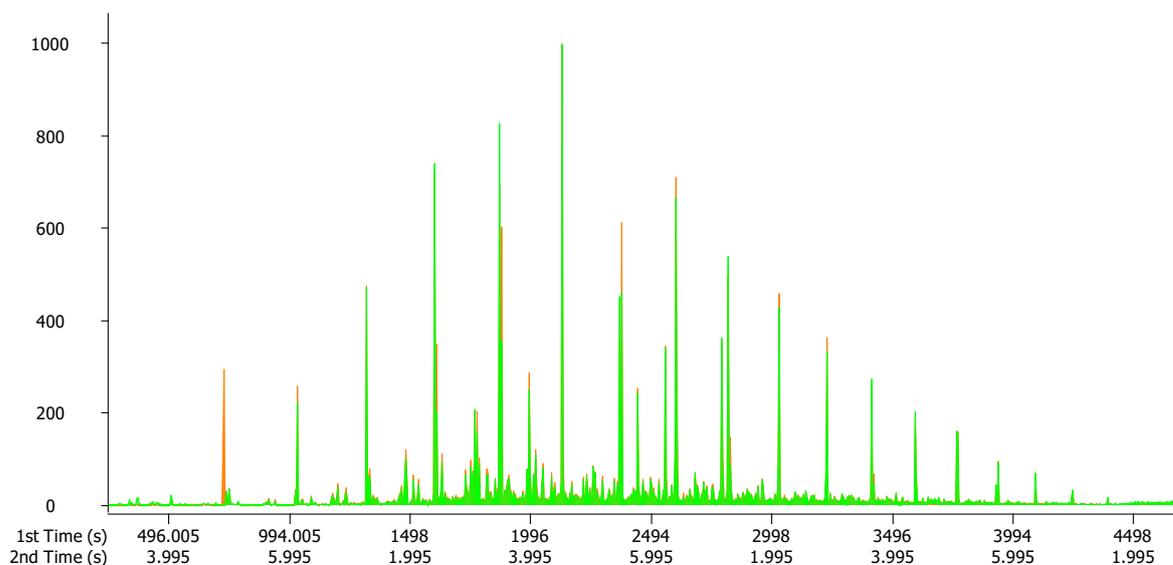


Рисунок 3.188. Наложение хроматограмм дизельной фракции до (оранжевый) и после (зелёный) окисления

Таким образом, синтезированный катализатор НРМо–НК–SBA-15, содержащий два каталитически активных центра – фрагмент никотиновой кислоты и остаток фосфорномолибденовой кислоты, позволяет проводить процесс окислительного обессеривания реальных фракций с высокой эффективностью и минимальным воздействием на углеводородный состав очищаемых топлив.

3.3.1.4 Жидкофазные катализаторы для обессеривания светлых фракций путем окисления и ректификации газового конденсата

В классическом варианте процесс окислительного обессеривания включает две стадии: на первой стадии проводят окисление серосодержащих субстратов, на второй извлекают продукты окисления. Однако при обессеривании сырой нефти и газового конденсата использование адсорбции нецелесообразно из-за большого количества асфальтенов и смол, присутствующих в данном сырье и затрудняющих адсорбционное удаление сульфоксидов и сульфонов [17]. Использование метода экстракции может быть сопряжено с потерями экстрагента и самого сырья [354]

В настоящем разделе предложена альтернативная двухступенчатая схема обессеривания, в которой на первой стадии проводят окисление серосодержащих соединений в углеводородном сырье – газовом конденсате, а

на второй стадии проводят ректификацию газового конденсата [355]. Метод основан на том, что температуры кипения окисленных серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов, существенно выше неокисленных сернистых соединений, следовательно, продукты окисления после ректификации будут концентрироваться в остаточных фракциях (мазуте, гудроне и т.д.), к которым существенно менее строгие требования по содержанию общей серы.

Основное преимущество выбранного подхода – возможность упрощения способа окислительного обессеривания за счет отсутствия стадии извлечения сернистых соединений, так как стадия извлечения совмещается с существующим на любом НПЗ процессом ректификации.

В качестве объекта исследования использовали газовый конденсат с исходным содержанием серы 5700 ppm (содержание серы в бензиновой, дизельной фракциях, а также в остатке составляет 3220, 4130 и 12980 ppm соответственно).

К исходному сырью добавляли рассчитанное количество окислительной смеси, содержащей пероксид водорода, молибдат натрия и кислоту. После окончания реакции окисления сырье отделяли от катализатора, промывали водой для извлечения остатков окислителя и катализатора, и затем подвергали ректификации. Полученные фракции анализировали на остаточное содержание серы.

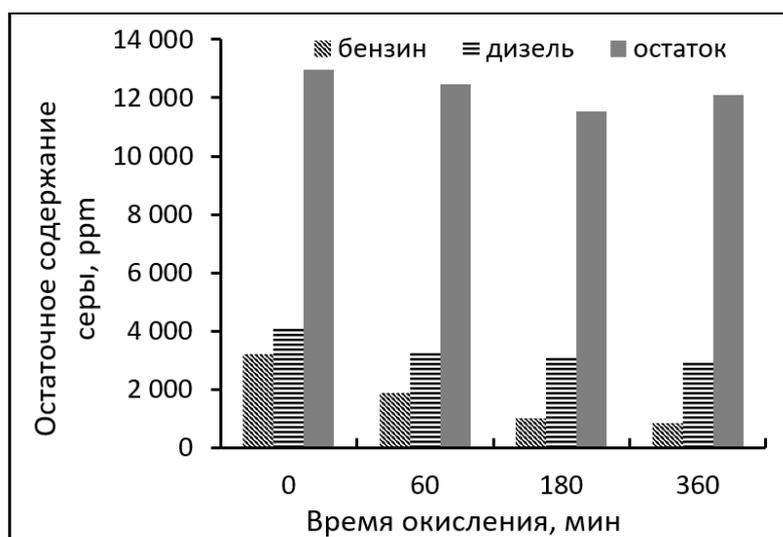


Рисунок 3.189. Зависимость степени обессеривания фракций от времени окисления ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{S} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:200:200:800$ (мольн.), 20°C).

С увеличением времени реакции окисления содержание серы в бензиновой фракции монотонно снижается (рис. 3.189), при этом значительное снижение содержания серы в бензиновой фракции достигается за первые 3 часа. Следует отметить, что содержание серы в дизельной фракции и остатке изменилось незначительно.

Количество пероксида водорода варьировали в интервале мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ от 2:1 до 6:1 (табл. 3.41).

Таблица 3.41. Зависимость степени обессеривания фракций от количества пероксида водорода ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{S} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:200:200$ (мольн.), 6 ч, 20°C)

$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$ (мольн.)	Остаточное содержание серы, ppm		
	В бензиновой фракции	В дизельной фракции	В остаточной фракции
Исходное топливо	3220	4130	12980
2:1	2010	3220	11720
4:1	840	2970	12100
6:1	155	3000	12010

Согласно полученным результатам увеличение количества окислителя ведет к монотонному снижению содержания серы во всех фракциях. Наиболее значительно снижение содержания серы фиксируется в бензиновой фракции, где при шестикратном мольном избытке пероксида водорода удается снизить содержание серы с 3220 до 155 ppm. Содержание серы в дизельной фракции снижается почти на треть при шестикратном мольном избытке пероксида водорода, в остаточной фракции содержание серы также снижается. Данный

факт с одной стороны противоречит предположению, что сульфоксиды и сульфоны, образующиеся при окислении легких фракций, должны концентрироваться в остаточной. Вместе с тем, снижение содержания серы в остаточной фракции может быть объяснено процессами термического крекинга сульфонов, при котором образуются углеводороды и диоксид серы. Термический крекинг сульфонов зависит от природы субстрата и, как правило, начинается при 300°C [206], тогда как конец кипения дизельной фракции в работе составлял 310°C.

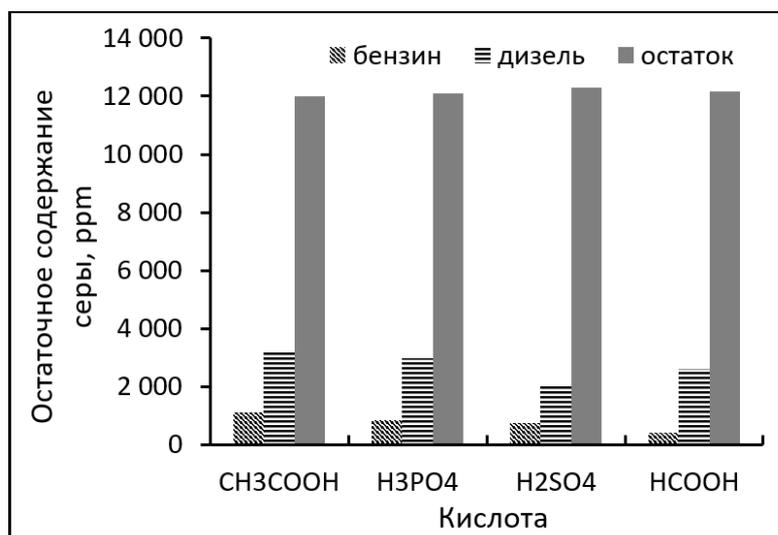


Рисунок 3.190. Зависимость остаточного содержания сернистых соединений во фракциях от природы кислотной добавки ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{S} : \text{кислота} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:200:200:800$ (мольн.), 6 ч, 20°C)

В работе проводили сравнение эффективности действия минеральных (фосфорная, серная) и органических (муравьиная, уксусная) кислот (рис. 3.190). Наилучшие результаты при очистке бензиновой фракции достигаются в присутствии муравьиной и серной кислот, что коррелирует с литературными данными об активности указанных катализаторов в окислении модельных смесей [355]. В дизельной фракции содержание серы сильнее всего снижается в присутствии наиболее сильной серной кислоты, тогда как содержание серы в остатке практически не изменяется при варьировании природы кислоты.

В дальнейшей работе использовали более слабую ортофосфорную кислоту с целью минимизации возможных побочных процессов окисления углеводородных компонентов.

Таблица 3.42. Зависимость остаточного содержания общей серы от количества ортофосфорной кислоты ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{S} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:200:800$ (мольн.), 2 ч, 20°C)

$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{S}$ (мольн.)	Остаточное содержание серы, ppm		
	В бензиновой фракции	В дизельной фракции	В остаточной фракции
Исходное топливо	3220	4130	12980
-	2000	3400	11780
1:1	840	2970	12100
2:1	514	2620	11530

На остаточное содержание серы во фракциях значительное влияние оказывает количество взятой для окисления кислоты (табл. 3.42). Так, без добавления фосфорной кислоты содержание серы в бензиновой фракции снижается менее чем на половину, тогда как при двухкратном мольном избытке по отношению к сере степень обессеривания составляет 84%. Увеличение количества кислоты позволяет снижать содержание серы и в дизельной фракции более чем на треть. Как было показано выше, кислота может играть роль как катализатора, так и координировать серосодержащие субстраты. Поэтому комбинирование кислоты и соединения молибдена позволяет достигать лучших результатов и при окислении серосодержащих соединений в углеводородном сырье.

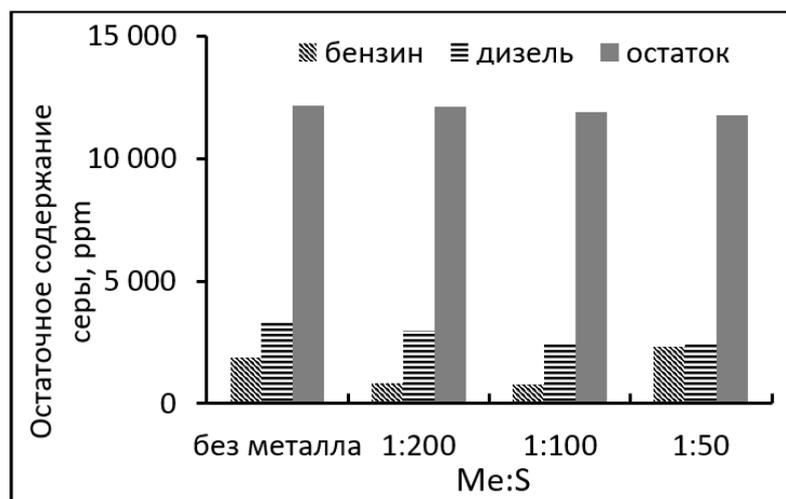


Рисунок 3.191. Зависимость остаточного содержания сернистых соединений в различных фракциях от количества молибдата натрия ($\text{S} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1:4$ (мольн.), 6 ч, 20°C).

Увеличение концентрации металла в окислительной системе в два раза (с мольного соотношения металл : сера 1:200 до 1:100) не влияет на эффективность обессеривания (рис. 3.191). При этом дальнейшее увеличение

мольного соотношения металл : сера от 1:100 до 1:50 ведет к существенному ухудшению получаемых результатов и повышению остаточного содержания серы в бензиновой фракции. Данный факт, по-видимому, связан с повышением скорости разложения пероксида водорода при избытке молибдата натрия), вследствие чего окислитель расходуется на нецелевые реакции. Следует отметить, что без добавления металла результаты также существенно ухудшаются. Таким образом, использование комбинированной каталитической системы, содержащей как соль металла, так и кислоту, позволяет достигать лучших результатов по сравнению с использованием только металла или только кислоты в качестве катализаторов окисления.

В результате работы предложены условия (рис. 3.192), позволяющие снижать содержание серы как преимущественно в бензиновой фракции ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{S} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:200:200:1200$ (мольн.), 20°C , 6 ч), так и условия окисления, позволяющие значительно снижать содержание серы в бензиновой и дизельной фракциях ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{S} : \text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:200:200:1200$ (мольн.), 40°C , 6ч).

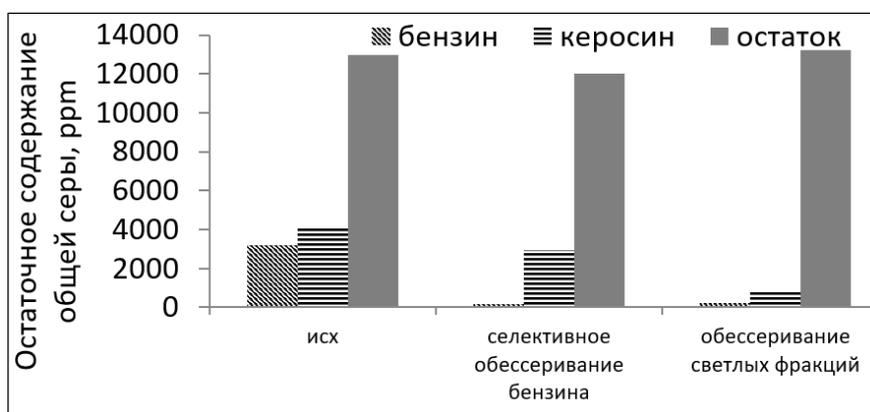


Рисунок 3.192. Сравнение условий обессеривания бензиновой фракции и светлых фракций.

Для сравнения эффективности метода окислительного обессеривания с последующей ректификацией с классическим подходом, предполагающим извлечение продуктов окисления методом экстракции, были проведены опыты по окислению бензиновой, дизельной и остаточной фракциях в условиях селективного окисления бензиновой фракции ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{S} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 =$

1:200:200:1200 (мольн.), 20°C, 6 ч) с последующей экстракцией продуктов окисления диметилформамидом (табл. 3.43).

Таблица 3.43. Сравнение методов окислительного обессеривания с последующей ректификацией и экстракцией

Фракция	Остаточное содержание серы, ppm	
	окисление газового конденсата с последующей его ректификацией	окисление нефтяных фракций с последующей экстракцией ДМФА
Бензиновая	840	812
Дизельная	2970	1156
Остаточная	12100	3120

Согласно полученным результатам использование предложенного метода обессеривания позволяет снижать содержание общей серы в бензиновой фракции также, как и методом окислительного обессеривания с последующей экстракцией, при этом сокращается количество стадий и количество необходимых реактивов, что существенно упрощает процесс обессеривания. В случае дизельной и остаточной фракций использование метода экстракции приводит к лучшим результатам. Данный факт связан с тем, что при окислении серосодержащих соединений в газовом конденсате в первую очередь реагируют наиболее активные сульфиды и меркаптаны, содержащиеся преимущественно в легких фракциях. Для снижения содержания серы в дизельной и остаточной фракции, возможно, требуется увеличить избыток окислителя и подобрать оптимальные условия проведения процесса.

Таким образом, в работе показана возможность обессеривания светлых фракций без использования стадии экстракции или адсорбции. Подбор условий проведения процесса позволяет снизить содержание общей серы в бензиновой и дизельной фракциях на 95% и 75% соответственно.

3.3.2 Окислительное обессеривание вакуумного газойля

Вакуумный газойль (ВГ) представляет собой дистиллятную фракцию и содержит как правило более 1% серы и является сырьем для процесса каталитического крекинга с целью получения компонентов моторных топлив, сырья для нефтехимии. Также вакуумный газойль используется при

производстве масел. Сероочистка вакуумного газойля позволяет получать продукты с меньшим содержанием серы. На сегодняшний день основным промышленным способом очистки вакуумного газойля от серы является гидроочистка, использование которой для обессеривания тяжелых нефтяных фракций сопряжено с большим расходом водорода и жесткими условиями, что ведет к удорожанию процесса [356]. В рамках работы проводили исследование процесса окислительного обессеривания негидроочищенного вакуумного газойля с целью определения возможности применения указанных в работе подходов для очистки тяжелых дистиллятных фракций.

3.3.2.1 Обессеривание окислением и экстракцией

Окислительное обессеривание вакуумного газойля проводили по двухстадийной схеме: на первой стадии окисляли серосодержащие соединения в присутствии комбинированных жидкофазных катализаторов, на второй – извлекали продукты окисления [258]. Поскольку вакуумный газойль является тяжелым сырьем с высоким содержанием смол, затрудняющих процесс адсорбции, окисленные сернистые соединения извлекали экстракцией полярным растворителем. Среди применяемых экстрагентов следует выделить следующие: диэтиленгликоль, этанол, диметилформамид, ацетонитрил, N-метилпирролидон, фурфурол [357]. В связи с высокой вязкостью вакуумного газойля при комнатной температуре, процесс экстракции проводили при повышенной температуре.

Для исследования влияния природы экстрагента и температуры экстракции на степень обессеривания вакуумный газойль окисляли избытком пероксида водорода и муравьиной кислоты. Окисление проводили при ступенчатом нагреве (1 ч – 40°C, 5 ч – 60°C), что должно минимизировать возможное разложение пероксида водорода (рис. 3.193).

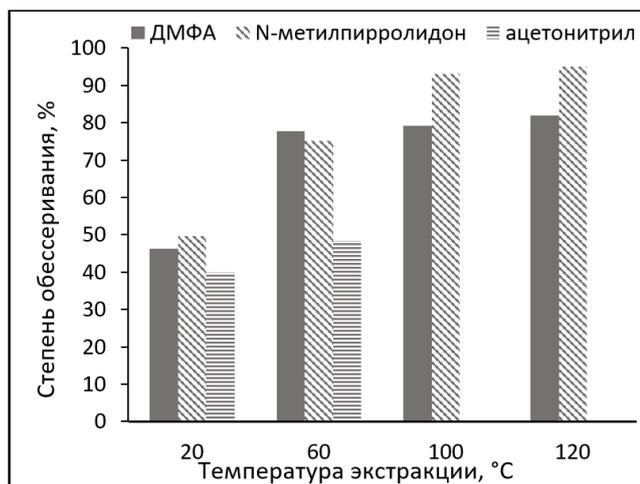


Рисунок 3.193. Влияние природы экстрагента и температуры экстракции на степень обессеривания вакуумного газойля. Условия: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 20:1$; $\text{HCOOH} : \text{S} = 10:1$ (мольн.); время 6 ч, в том числе: 1 ч – 40°C , 5 ч – 60°C

Согласно полученным результатам увеличение температуры ведет к увеличению степени обессеривания, что по-видимому, связано с минимизацией диффузионных ограничений с ростом температуры, вследствие чего продукты окисления более полно извлекаются в фазу органического растворителя. При этом наилучшие результаты получены в случае N-метилпирролидона, который использовали в дальнейшем.

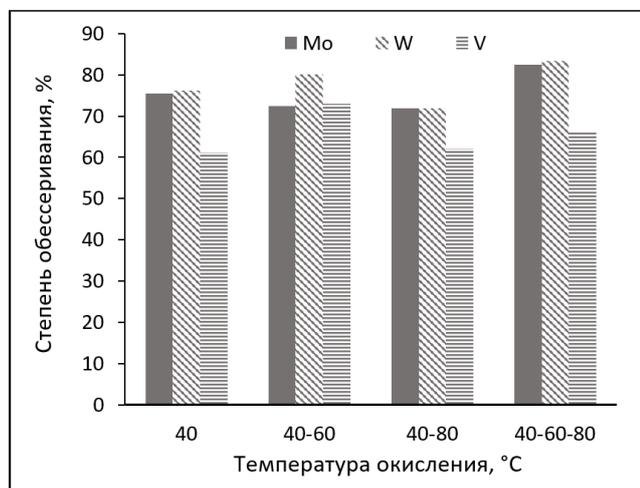


Рисунок 3.194. Влияние природы переходного металла и температуры реакции на степень обессеривания вакуумного газойля. Условия: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4 : 1$; $\text{HCOOH} : \text{S} = 1 : 1$ (мольн.), 6 ч

Исследование влияния температуры на степень обессеривания ВГ проводили с использованием солей молибдена, вольфрама и ванадия, способных образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода. В случае вакуумного газойля использовали программируемый

нагрев: 1 ч проводили окисление при 40°C, далее нагревали до заданной температуры. Такой режим нагрева направлен на минимизацию возможного разложения пероксида водорода, так как при 40°C происходит окисление легких сернистых соединений и снижается концентрация пероксида водорода. При более низкой концентрации пероксид водорода стабильнее, что позволяет дальше проводить нагрев для окисления трудноокисляемых сероорганических соединений с минимальным разложением окислителя. Согласно полученным результатам (рис. 3.194) наиболее эффективным катализатором является вольфрамат аммония в температурном режиме 40–60–80°C (1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C). Результаты, полученные в присутствии солей различных металлов, зависят от режима нагрева, что говорит о чувствительности пероксокомплексов металлов к температуре и необходимости выбора правильного режима нагрева для наиболее полного целевого использования окислителя.

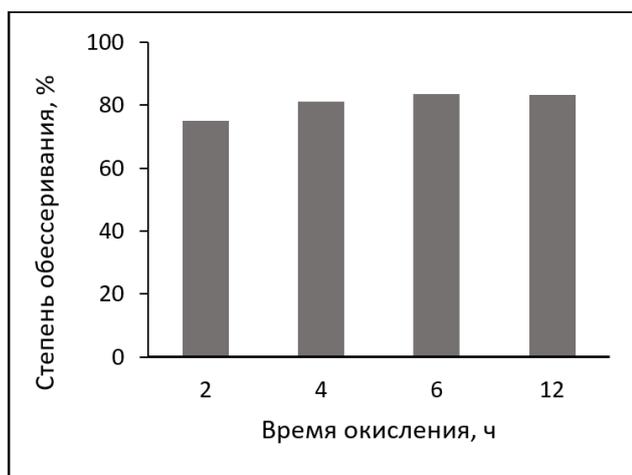


Рисунок 3.195. Влияние времени окисления на степень обессеривания вакуумного газойля в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Условия: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4 : 1$; $\text{HCOOH} : \text{S} = 1 : 1$ (мольн.), всего 6 ч, в том числе: 1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C.

Продолжительность окисления варьировали от 2 до 12 ч при 80°C (рис. 3.195) в режиме ступенчатого нагрева, при котором выше были получены лучшие результаты. Согласно полученным данным, за 6 ч проходит максимальное окисление сернистых соединений, присутствующих в вакуумном газойле. Дальнейшее окисление не приводит к увеличению

степени обессеривания, что, по-видимому, связано с наличием стерически затрудненных инертных к окислению серосодержащих соединений.

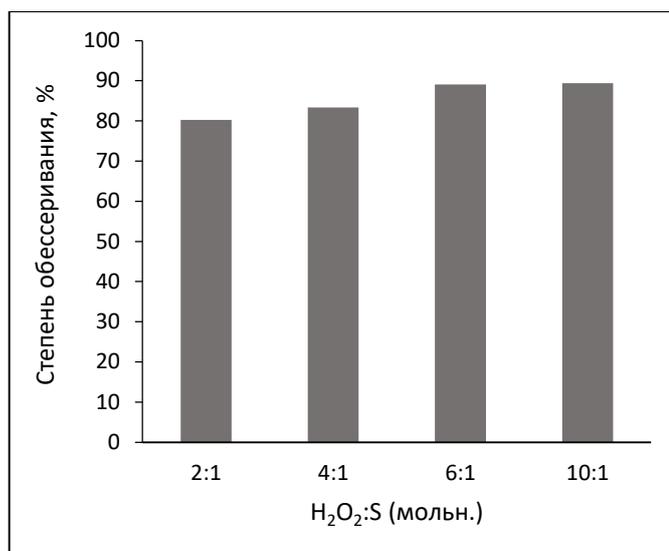


Рисунок 3.196. Влияние количества пероксида водорода на степень обессеривания вакуумного газойля в присутствии $(NH_4)_2WO_4$. Условия: $HCOOH : S = 1 : 1$ (мольн.), время 6 ч, в том числе: 1 ч – $40^\circ C$, 1 ч – $60^\circ C$, 4 ч – $80^\circ C$.

Исследование влияния количества окислителя на степень обессеривания проводили в интервале мольных соотношений $H_2O_2:S$ 2:1 – 10:1 (рис.3.196). Согласно результатам, использование стехиометрического количества пероксида водорода позволяет достигать высокой степени обессеривания равной 80%, что свидетельствует о высокой селективности процесса. При этом дальнейшее увеличение количества окислителя до шести- и десятикратного мольного избытка приводит к увеличению степени обессеривания лишь на 10%, что является следствием наличия трудноокисляемых серосодержащих соединений, для окисления которых требуются более жесткие условия проведения процесса.

Таким образом, в результате проделанной работы были подобраны оптимальные условия окислительного обессеривания вакуумного газойля: время реакции – 6 ч, 1 ч – $40^\circ C$, 1 ч – $60^\circ C$, 4 ч – $80^\circ C$, $(NH_4)_2WO_4$, $H_2O_2 : S = 6:1$ (мольн.) и $HCOOH : S = 1:2$ (мольн.), экстрагент N-метилпирролидон при температуре экстракции $100^\circ C$. При указанных условиях содержание серы в вакуумном газойле удастся снизить с 1,48% до 0,13%, что соответствует степени обессеривания 91%.

3.3.2.2 Обессеривание окислением и термолизом сульфонов

Учитывая высокую вязкость вакуумного газойля для исчерпывающего извлечения продуктов окисления требуется проводить экстракцию дорогостоящими высококипящими растворителями, такими как N-метилпирролидон. Вместе с тем, при высоком содержании серы экстракция продуктов окисления в виде сульфонов ведет к потерям углеводородной фракции. Поэтому интерес представляет удаление серы в виде диоксида серы, чего удастся достичь в процессе термического разложения сульфонов – десульфонилирования (термолиза, рис. 3.197). Согласно литературным данным сульфоны разлагаются при высоких температурах с выделением углеводородных компонентов и диоксида серы [358]. В данном разделе приведены результаты окислительного обессеривания вакуумного газойля, который на первой стадии окисляли пероксидом водорода, а на второй – подвергали термолизу для удаления серы в виде диоксида [359].

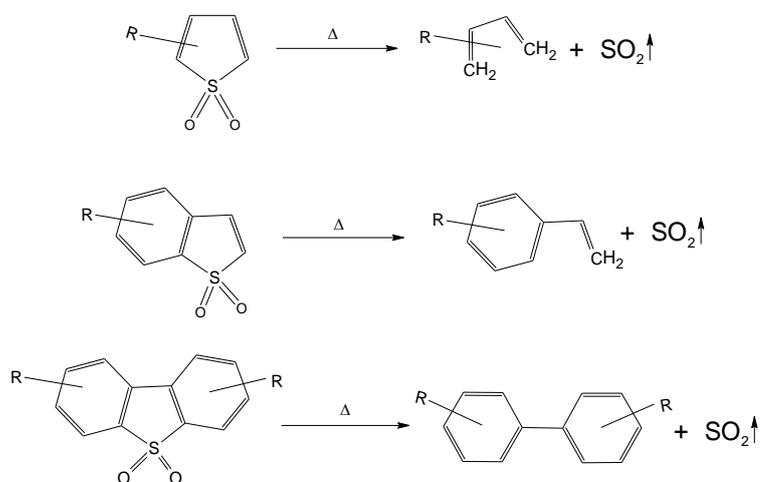


Рисунок 3.197. Схема термического разложения продуктов окисления основных сернистых компонентов негидроочищенного вакуумного газойля.

Процесс окисления проводили в при трех температурных режимах, в том числе с использованием программируемого нагрева, описанного в предыдущем разделе (табл. 3.44).

Таблица 3.44. Влияние температуры процесса на окислительное обессеривание НГО ВГ Условия реакции: 6 ч, мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}:\text{S} = 4:1:1$. Термолиз – 350°C , 3ч, *Нагрев: $40^\circ\text{C} - 1$ ч, $60^\circ\text{C} - 1$ ч, $80^\circ\text{C} - 4$ ч.

T, °C	Остаточное содержание S, ppm	Степень обессеривания, %
60	12 990	29
80	11 890	35
80 (П)*	10 250	44

Согласно полученным результатам при увеличении температуры реакции с 60 до 80°C степень обессеривания возрастает только на 6% , тогда как при использовании программируемого окисления степень обессеривания возрастает на 15% .

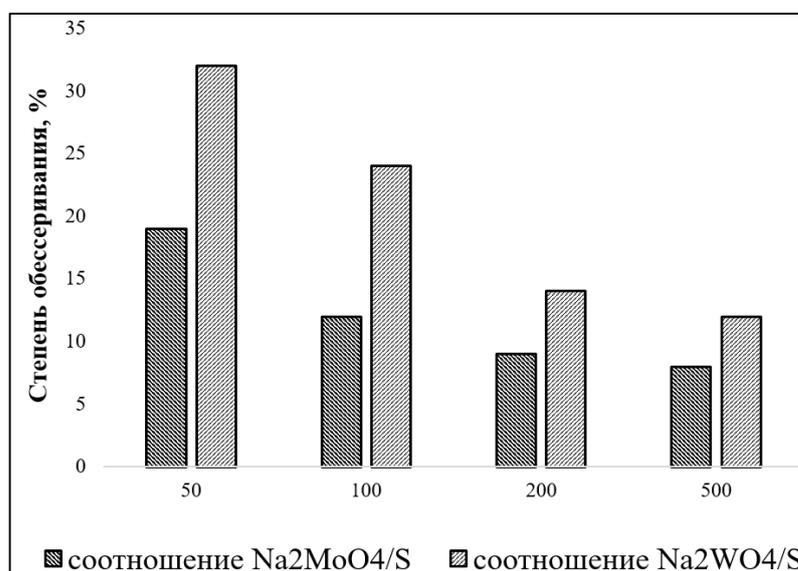


Рисунок 3.198. Влияние количества катализатора на процесс окислительного обессеривания. Условия реакции: 80°C (П), 6 ч, мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$. Термолиз – 350°C , 3ч

Применение катализаторов в виде молибдата или вольфрамата натрия с использованием метода программируемого нагрева в сочетании с термолизом продуктов окисления позволяет снизить содержание серы не более чем на треть (рис. 3.198). В целом следует отметить, что получаемые результаты по степени обессеривания негидроочищенного вакуумного газойля с использованием метода термолиза уступают результатам, представленным в предыдущем разделе, где использовался метод экстракции для извлечения продуктов окисления. По-видимому, такая разница обусловлена неполным

протеканием термолиза сульфонов. Поэтому далее исследовали влияние условий термолиза на остаточное содержание серы.

Таблица 3.45. Влияние температуры термолиза на процесс обессеривания НГО ВГ. Условия реакции: 80°C(П), 6 ч, мольное соотношение H₂O₂:HCOOH:S = 4:1:1. Термолиз – 3ч

T, °C	Остаточное содержание S, ppm	Степень обессеривания, %
250	16 830	8
300	12 990	29
350	10 250	44

Температура проведения термолиза оказывает существенное влияние на процесс деструкции окисленных сероорганических соединений, что отражается в получаемых результатах по остаточному содержанию серы (табл. 3.45). Так, при 350°C удастся достигнуть степени обессеривания 44%, тогда как при 250°C она не превышает 8%. Проводить термолиз при температуре выше 350°C нецелесообразно в связи с тем, что при более высоких температурах может проходить крекинг углеводородов НГО ВГ с образованием соединений с меньшей молекулярной массой и выделением значительного количества газообразных продуктов.

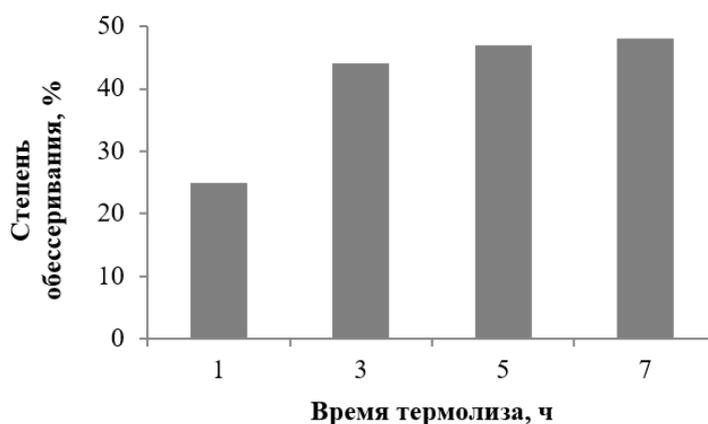


Рисунок 3.199. Влияние времени термолиза на процесс обессеривания НГО ВГ. Условия реакции: 80°C(П), 6 ч, мольное соотношение H₂O₂:HCOOH:S = 4:1:1. Термолиз – 350°C

Варьирование продолжительности термолиза показывает, что оптимальное время процесса – 3 часа, дальнейшее увеличение не приводит к

увеличению степени обессеривания (рис. 3.199). Вероятно, оставшиеся сульфоны более стабильны и для их крекинга требуются более жесткие условия процесса.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность окислительного обессеривания негидроочищенного вакуумного газойля его окислением и термолизом продуктов окисления с достижением степени обессеривания 44%. Получаемые результаты существенно уступают описанным в разделе 3.2.1, где для извлечения продуктов окисления использовали экстракцию при повышенной температуре. Этот факт может свидетельствовать о том, что для исчерпывающего удаления сульфонов методом термолиза требуются дальнейшие исследования по оптимизации условий термолиза. Учитывая, что температуру процесса нежелательно повышать выше 350°C, интерес представляет применение катализаторов, которые позволили бы проводить исчерпывающую деструкцию сульфонов при температурах ниже 400°C.

3.3.3 Окислительное обессеривание сырой нефти

Тенденция к увеличению содержания серы в углеводородном сырье не только сопряжена с трудностями при переработке, но и напрямую влияет на стоимость такой нефти [27]. Как правило, нефть с пониженным содержанием серы обладает более высокой стоимостью. Таким образом, снижение содержания серы в нефти может повысить ее стоимость. При этом если стоимость такой очистки будет меньше, чем разница в цене нефти, то такой процесс очистки от серы будет обладать потенциальной экономической целесообразностью. Предварительная очистка нефти от серы может упростить дальнейшие процессы переработки, в частности, уменьшить нагрузку на существующие процессы гидроочистки. При этом использование гидроочистки для обессеривания сырой нефти нецелесообразно из-за высокой стоимости технологии, а также из-за необходимости предварительного удаления соединений металлов и асфальтенов, которые негативно влияют на катализаторы процессов переработки и существенно уменьшают срок их

службы. Поэтому для сероочистки нефти требуется разработка альтернативных безводородных методов, менее чувствительных к наличию смолисто-асфальтеновых компонентов нефти.

В связи с этим интерес представляет процесс окислительного обессеривания сырой нефти. Серосодержащие соединения после окисления могут быть извлечены путем экстракции в виде соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые потенциально могут быть использованы в промышленности, сельском хозяйстве и т.д. Важным условием при проведении процесса является его селективность по отношению к сернистым соединениям, поскольку окислительная обработка нефти может оказывать непосредственное влияние на такие физико-химические параметры нефти как вязкость, элементный состав, кислотность фракций нефти и т. д. [360]. Поэтому при окислительном обессеривании нефти важным аспектом является подбор катализаторов и условий проведения процесса, позволяющих обеспечить селективное окисление серосодержащих соединений с минимальным воздействием на свойства нефти.

Следует отметить, что в литературе относительно мало сообщений об окислительном обессеривании реальных сырых нефтей, а не модельных смесей. В имеющихся публикациях, как правило, проводят окисление пероксидом водорода с использованием кислот в качестве катализаторов [65,68,361,362]. При этом следует отметить, что отсутствуют исследования влияния процесса окислительного обессеривания на свойства нефти.

В настоящем разделе приведены результаты окислительного обессеривания двух различных образцов нефти: нефти месторождения Майорское, а также смесевой нефти, поступающий на Московский нефтеперерабатывающий завод (МНПЗ) [363,364].

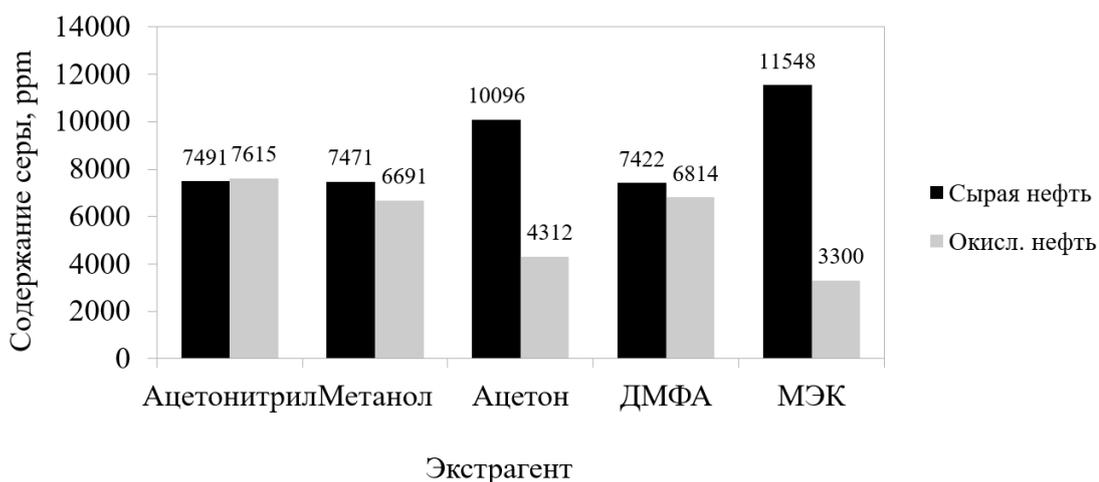


Рисунок 3.200. Зависимость остаточного содержания серы от природы экстрагента. Условия: 20°C, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1. Концентрация H₂O₂ 50%. Время реакции 2 ч. Исходное содержание серы 13700 ppm (нефть Майорское)

На первом этапе определяли оптимальный растворитель для извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений нефти Майорское. Для этого проводили окисление пероксидом водорода в присутствии муравьиной кислоты (рис. 3.200). Органические растворители сильно отличаются как по эффективности извлечения продуктов окисления, так и по избирательности. Наиболее предпочтительным экстрагентом является доступный растворитель с высокой селективностью, для которого фиксируется большая разница в остаточном содержании серы в исходной и окисленной нефти после экстракции, что позволяет утверждать, что растворитель избирательно извлекает сульфоксиды и сульфоны. Так, использование ацетонитрила позволяет снизить содержание серы в нефти почти в два раза, при этом разницы в остаточном содержании серы при экстракции исходной и окисленной нефти практически нет. Это говорит о неизбирательности ацетонитрила, что в свою очередь ведет к неселективному извлечению углеводородных компонентов нефти и соответственно к завышенным потерям. Наиболее предпочтительным является применение ацетона и метилэтилкетона, которые позволяют наиболее избирательно извлекать продукты окисления. Учитывая большую доступность ацетона, его далее использовали для экстракции продуктов окисления из нефти. Следует отметить, что ацетон и метилэтилкетон использовались не в чистом виде, а

виде смеси с водой в объемном отношении растворитель : вода 80:20. Такой подход был необходим для минимизации потерь растворителя за счет его частичного растворения в нефти, тогда как добавка воды в экстрагент позволяет минимизировать его потери и упрощает разделение двух фаз.

Таблица 3.46. Влияние количества пероксида водорода на процесс окислительного обессеривания нефти. Условия: 20 °С, мольное соотношение S : HCOOH = 1 : 1. Время реакции 2 ч. Исходное содержание серы 13700 ppm (нефть Майорское). Метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.)

Мольное соотношение H ₂ O ₂ : S	Остаточное содержание серы, ppm
4 : 1	4312
2 : 1	4215
1 : 1	4870

Процесс обессеривания нефти мало чувствителен к количеству окислителя в интервале мольных соотношений пероксид водорода : сера от 1:1 до 4:1 (табл. 3.46). При мольном соотношении 1:1 количества окислителя достаточно для окисления половины серосодержащих соединений в нефти до соответствующих сульфонов (то есть до значения 6850 ppm), при этом остаточное содержание серы в 4870 ppm может быть связано как с частичной экстракцией неокисленных сероорганических соединений, так и с их неполным окислением до сульфоксидов, для получения которых требуется в два раза меньшее количество пероксида водорода.

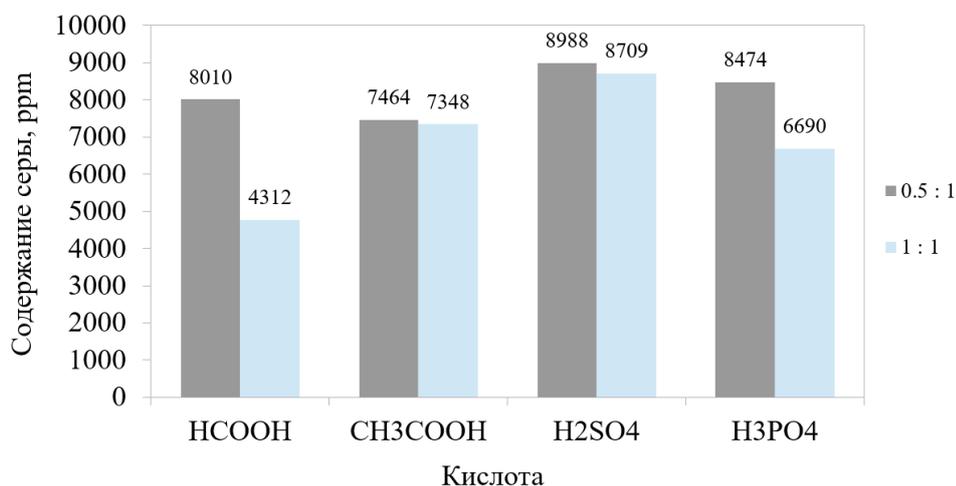


Рисунок 3.201. Зависимость остаточного содержания серы от природы кислоты. Условия: 20°C, молярное соотношение S : H₂O₂ = 1 : 4. Время реакции 2 ч. Исходное содержание серы 13700 ppm (нефть Майорское). Метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.)

Природа кислоты, используемой в качестве катализатора, а также ее дозировка оказывают значительное влияние на остаточное содержание серы, при этом лучшие результаты достигаются в присутствии муравьиной кислоты, образующей в присутствии пероксида водорода активную надкислоту.

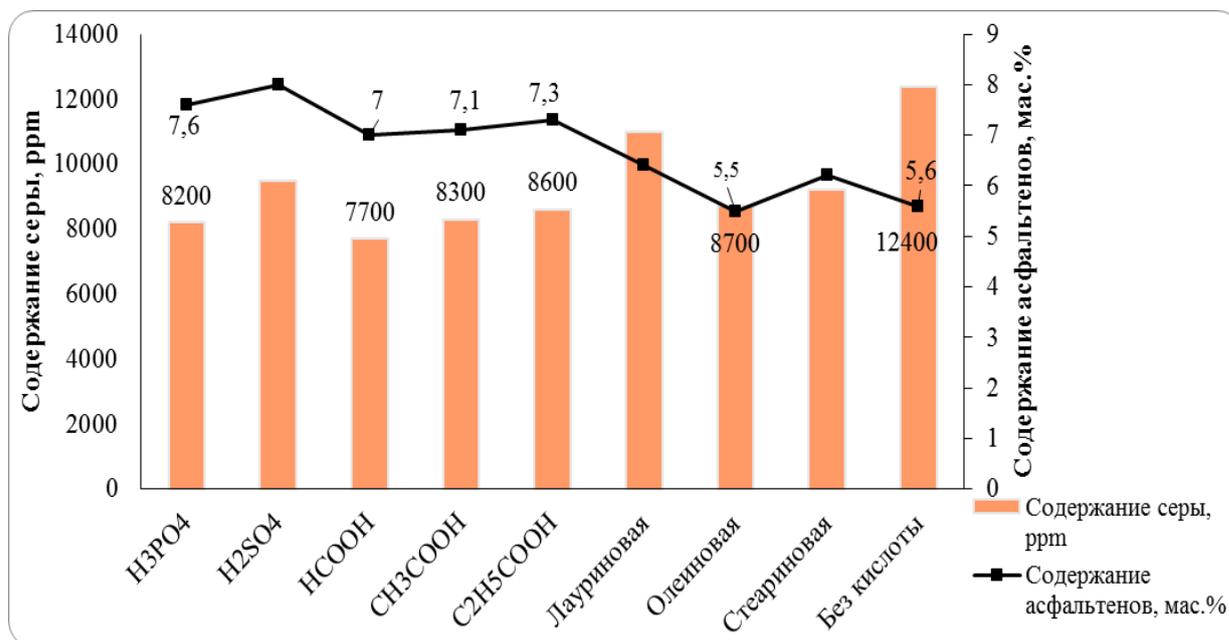


Рисунок 3.202. Зависимость остаточного содержания серы в нефти МНПЗ от применяемой кислоты. Условия: 20°C, 2 ч., S : H₂O₂ (10%) : кислота (молярн.) = 1 : 4 : 1. Исходное содержание серы 12400 ppm. Метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.)

Аналогичная зависимость остаточного содержания серы от природы кислоты наблюдается и для нефти МНПЗ (рис. 3.202). Для органических кислот снижение кислотности ведет к увеличению остаточного содержания

серы. Так, при переходе от муравьиной к пропионовой кислоте остаточное содержание серы возрастает с 7700 ppm до 8600 ppm. Для неорганических кислот зависимость обратная: лучшие результаты достигаются в присутствии более слабой фосфоной кислоты по сравнению с серной кислотой. Данный факт, по-видимому, связан с протеканием побочных реакций в присутствии серной кислоты, что подтверждается увеличением содержания асфальтенов. Интересно отметить, что в присутствии карбоновых кислот жирного ряда (олеиновой и стеариновой) результаты сопоставимы с низкомолекулярными карбоновыми кислотами, зачастую используемыми для окислительного обессеривания. По-видимому, такой результат объясняется лучшим эмульгированием водной фазы, содержащей окислитель, в объеме нефти за счет жирных кислот. Важно отметить, что в присутствии жирных кислот процесс окислительного обессеривания протекает с более высокой селективностью по сравнению с неорганическими кислотами или муравьиной кислотой. Данный факт зафиксирован за счет анализа содержания асфальтенов в исходной и обработанной нефти: рост содержания асфальтенов говорит о протекании побочных реакций окисления асфальто-смолистых компонентов нефти. В присутствии олеиновой кислоты удастся снизить содержание серы без увеличения содержания асфальтенов.

Таблица 3.47. Окислительное обессеривание нефти Майорское в присутствии солей переходных металлов. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, S : H₂O₂ (50%) : HCOOH = 1 : 4 : 1 (мольн.), исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.). Mo – Na₂MoO₄*2H₂O, W - Na₂WO₄*2H₂O, V – NaVO₃

Соотношение S : Me	Остаточное содержание серы, ppm			Без металла
	Mo	W	V	
1 : 0.5	9200	8000	9200	4312
1 : 0.05	6250	6400	6400	
1 : 0.02	5200	5600	5900	

Как было отмечено выше в настоящей работе, применение комбинированных катализаторов, сочетающих в себе кислотную компоненту с соединениями молибдена или вольфрама, позволяет существенно повысить

эффективность окисления серосодержащих соединений. Однако данная закономерность не всегда улучшает результаты при переходе к сырой нефти. Согласно результатам использования комбинированных жидкофазных катализаторов в окислительном обессеривании нефти Майорское (табл. 3.47), добавление солей молибдена, вольфрама и ванадия дает худшие результаты по сравнению с окислительным обессериванием без использования соединений металлов. Данный факт может быть связан с наличием металлов в самой нефти, которые в сочетании с солями переходных металлов могут ускорять разложение пероксида водорода.

Таблица 3.48. Окислительное обессеривание нефти МНПЗ в присутствии солей переходных металлов. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, S : H₂O₂ : олеиновая кислота = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация H₂O₂ 10%, исходное содержание серы 12400 ppm, метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.).

Соотношение S : Me	Остаточное содержание серы, ppm			Без металла
	Mo	W	V	
1 : 0.5	8000	8300	8200	8700
1 : 0.05	7700	8000	8100	
1 : 0.02	6000	6600	7000	

В случае с нефтью МНПЗ добавление солей переходных металлов позволяет улучшить получаемые результаты (табл. 3.48). При этом важную роль играет правильный подбор дозировки катализатора, которая с одной стороны позволит ускорить реакции окисления, а с другой – избежать возможного разложения пероксида водорода.

Таблица 3.49. Окислительное обессеривание нефти Майорское с добавлением поверхностно-активных веществ. Условия: время реакции 2 ч. Мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1. Исходное содержание серы 13700 ppm. Метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.).

ПАВ	Массовая доля в окислительной системе, %			
	0.1	0.5	1	2
Оксид амина	6257	3451	3069	3622
Дакамид	5173	6791	5400	4074
Кокамидопропил бетаин	4066	7872	8014	7542
Катамин	8344	4220	6984	7064
SPAN-85	2640	3100	6300	9600
Олеат натрия	4152	3368	4942	4051

При жидкофазном окислительном обессеривании нефти пероксидом водорода окислитель и катализатор находятся в водной фазе, а субстрат – в органической, что создает фазовые ограничения при протекании реакции окисления. При этом минимизировать возможные фазовые ограничения возможно за счет использования поверхностно-активных веществ, которые позволили бы улучшить процесс эмульгирования водной фазы, содержащей окислитель и катализатор, в объеме нефти и увеличить площадь контакта двух фаз (табл. 3.49). Применение поверхностно-активных веществ в целом позволяет улучшить эффективность окисления и достигать меньших значений по остаточному содержанию серы. При этом для каждого ПАВ важно подбирать оптимальную рабочую дозировку, которая с одной стороны позволяет улучшить процесс эмульгирования, но с другой не препятствует диффузии субстрата. Лучшие результаты достигаются в случае использования SPAN-85, который используется для стабилизации обратных эмульсий типа «вода в масле».

Таблица 3.50. Изменение физико-химических показателей нефти Майорское. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1, концентрация H₂O₂ об. 37% и 50 об. %.

Наименование показателей	Исходная нефть	Окисленная нефть (концентрация H ₂ O ₂ 37%)	Окисленная нефть (концентрация H ₂ O ₂ 50%)
Плотность, кг/м ³	864,5	847	853
Кинематическая вязкость, сСт	1,14	1,25	2,47
Динамическая вязкость, мПа•с	0,99	1,04	2,09
Содержание общей серы, ppm	13700	6870	4312
Содержание меркаптанов, ppm	26	0	0
Содержание асфальто-смолистых веществ, масс, %	2,7	2,9	4,3
Содержание воды, об, %	0,6	0,4	0,4

Нефть месторождения Майорское до и после обессеривания в различных условиях анализировали по ряду показателей для определения влияния условий процесса на физико-химические свойства нефти (табл. 3.50). Следует отметить, что концентрация пероксида водорода существенно влияет не только на остаточное содержание серы, но также и на протекание побочных процессов. При переходе от 37% раствора пероксида водорода к 50%-ному раствору остаточное содержание серы снижается с 6870 до 4312 ppm, при этом содержание асфальтенов тоже резко увеличивается с 2,9% до 4,3%, что в свою очередь отражается на других свойствах нефти, таких как вязкость. Данный факт свидетельствует о том, что сырая нефть чувствительна к окислительному обессериванию, и при проведении указанного процесса необходим комплексный подход, учитывающий влияние основных параметров проведения процесса не только на содержание общей серы, но и на другие показатели, среди которых важное место занимает содержание асфальтенов.

Таблица 3.51. Изменение физико-химических показателей нефти МНПЗ. Условия: 20°C, время реакции 2 ч; мягкие условия: мольное соотношение S : H₂O₂ : олеиновая кислота : Mo = 1 : 1 : 1 : 0,005, концентрация H₂O₂ об. 10%; жесткие условия: мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0,005, концентрация H₂O₂ 50 об. %

Наименование показателей	Исходная нефть	Окисленная нефть (мягкие условия)	Окисленная нефть (жесткие условия)
Плотность, кг/м ³	930	916	965
Кинематическая вязкость, сСт	2.62	2.30	2.97
Динамическая вязкость, мПа•с	2.30	2.09	2.09
Содержание общей серы, ppm	12400	9000	6700
Содержание меркаптанов, ppm	8	0	0
Содержание асфальто-смолистых веществ, масс. %	5.50	4.38	6.43
Содержание воды, об. %	0.1	0.4	0.4

Аналогичный вывод можно сделать и для нефти МНПЗ (табл. 3.51). Ужесточение условий процесса, выражающееся в большей концентрации пероксида водорода и избытка окислителя, ведет с одной стороны к снижению содержания серы с 9000 до 6700 ppm, а с другой стороны увеличивается содержание асфальтенов более чем на 1% и ухудшаются другие показатели, такие как плотность, вязкость.

Таблица 3.52. Элементный CHNS анализ нефти МНПЗ. Условия: 20°C, время реакции 2 ч; Мягкие условия: мольное соотношение S : H₂O₂ : олеиновая кислота : Mo = 1 : 1 : 1 : 0,005, концентрация H₂O₂ об. 10%; Жесткие условия: мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH : Mo = 1 : 4 : 1 : 0,005, концентрация H₂O₂ 50 об. %

Элемент	N	C	H	S	O (высчит.)
Исходная нефть	0.08	85.71	12.45	1.24	0.53
Окисленная нефть (мягкие условия)	0.06	84.94	12.39	0.90	1.71
Окисленная нефть (жесткие условия)	0.08	81.84	11.93	0.50	5.66

Результаты CHNSO анализа нефти МНПЗ хорошо согласуются с выводами о протекании побочных реакций при увеличении концентрации пероксида водорода (табл. 3.52). В более жестких условиях существенно возрастает содержание кислорода, что свидетельствует об окислении углеводородных компонентов.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения метода окислительного

обессеривания для снижения содержания серы в сырой нефти. При этом среди различных типов углеводородного сырья сырая нефть наиболее чувствительна к процессу окисления, что выражается в протекании побочных реакций, ведущих к ухудшению свойств нефти и повышению содержания асфальтенов. Поэтому при окислительном обессеривании нефти важно подбирать условия проведения процесса с учетом свойств каждой конкретной нефти и наряду с анализом остаточного содержания серы проводить исследования влияния условий проведения процесса на протекание побочных процессов, в частности на повышение содержания асфальтенов.

3.4. Исследование путей утилизации продуктов окисления – сульфоксидов и сульфонов⁴

Наряду с процессом окисления для достижения целевых значений по остаточному содержанию серы важным аспектом является вторая стадия, направленная на извлечение сульфоксидов и сульфонов из углеводородной среды. Учитывая высокую полярность указанных продуктов окисления, их извлечение целесообразно проводить с использованием полярных органических растворителей либо путем адсорбции на полярных алюмосиликатах или силикагеле. При этом выбор конкретного метода извлечения зависит от природы очищаемого сырья и его фракционного состава, количества извлекаемых сульфонов, а также от селективности

⁴ При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. O. V. Maslova, O. V. Senko, A. V. Akopyan, S. V. Lysenko, A. V. Anisimov, and E. N. Efremenko. Nanocatalysts for oxidative desulfurization of liquid fuel: Modern solutions and the perspectives of application in hybrid chemical-biocatalytic processes. *Catalysts*, 2021. Vol. 11. № 9. P. 1131–1131.

2. A.V. Akopyan, P. D. Polikarpova, A. V. Anisimov, S. V. Lysenko, O. V. Maslova, O. V. Sen'ko, and E. N. Efremenko. Oxidation of dibenzothiophene with the subsequent bioconversion of sulfone. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2021. Vol. 55. № 4. P. 778–785.

3. Maslova O., Senko O., Stepanov N., Gladchenko M., Gaydamaka S., Akopyan A., Polikarpova P., Lysenko S., Anisimov A., Efremenko E. Formation and use of anaerobic consortia for the biotransformation of sulfur-containing extracts from pre-oxidized crude oil and oil fractions. *Bioresource Technology*, 2021. Vol. 319, P. 124248.

4. Karakhanov E., Akopyan A., Golubev O., Anisimov A., Glotov A., Vutolkina A., Maximov A. Alkali Earth Catalysts Based on Mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for Sulfone Removal from Middle Distillates. *ACS Omega*, 2019. Vol. 4. P. 12736-12744.

5. Senko O., Maslova O., Gladchenko M., Gaydamaka S., Akopyan A., Lysenko S., Karakhanov E., Efremenko E. Prospective approach to the anaerobic bioconversion of Benzo- And dibenzothiophene sulfones to sulfide. *Molecules*, 2019. Vol. 24. № 9. P. 1736.

процесса окисления, потому что побочные продукты окисления углеводородных компонентов также могут извлекаться, снижая таким образом ресурс работы адсорбента или экстрагента. Следует отметить, что продукты окисления серосодержащих соединений – сульфоксиды и сульфоны обладают существенно более высокими температурами кипения по сравнению с исходными субстратами, что позволяет использовать данное свойство для выделения сульфоксидов и сульфонов путем ректификации [365].

По сравнению с гидроочисткой метод окислительного обессеривания обладает одним существенным отличием – сера извлекается из углеводородной среды вместе с углеводородным скелетом. Это означает, что чем тяжелее фракция и чем меньше массовая доля серы в субстрате, тем выше потери углеводородного скелета при извлечении продуктов окисления – сульфоксидов и сульфонов. Так, массовая доля серы в молекуле дибензотиофена составляет порядка 17%. Учитывая, что среднее содержание серы в дизельной фракции составляет порядка 1% серы, для очистки такого сырья требуется извлечение почти 6% углеводородной фракции, что негативно отражается на потерях и материальном балансе такого процесса.

Решением данной проблемы могут являться два различных подхода. Первый подход предполагает выделение концентрата сульфоксидов и сульфонов для их дальнейшего применения в качестве экстрагентов в гидрOMETаллургии, флотореагентов в металлургической промышленности, а также в сельском хозяйстве в качестве биологических активных компонентов. Это в свою очередь может повысить экономическую целесообразность всего процесса окислительного обессеривания за счет дополнительной реализации сульфонов и минимизации образования отходов. Второй подход предполагает разложение сульфонов с образованием диоксида серы и углеводородных компонентов, которые могут быть возвращены в очищенную фракцию для минимизации потерь. Как было показано в разделе 3.2 термическое разложение сульфонов протекает при высоких температурах и с низкой эффективностью, что говорит о необходимости проведения процесса

каталитического разложения сульфонов. В настоящем разделе представлены подходы к разложению сульфонов.

3.4.1 Десульфонилирование с использованием катализаторов

Разложение сульфонов до диоксида серы и углеводородов называется десульфонилированием. Как правило, реакция десульфонилирования осуществляется в присутствии катализаторов на основе оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов [366,367]. Наиболее активными десульфонилирующими агентами, в том числе весьма привлекательными по стоимости, являются оксиды щелочноземельных металлов, а именно MgO [368,369] и CaO [370]. Их каталитическую активность можно повысить, используя различные носители с развитой поверхностью (для обеспечения оптимального распределения активных центров катализатора). Одним из классов таких носителей являются мезопористые материалы типа MCM-41 и SBA-15, успешно применяемые в качестве носителей катализаторов окисления серосодержащих соединений.

В настоящем разделе исследовано каталитическое десульфонилирование с использованием композиции основных оксидов (MgO, CaO, BaO), нанесенных на мезопористые носители типа Al-SBA-15, Al-MCM-41 и MCM-41 [206].

Образцы, содержащие носители MCM-41 и Al-MCM-41, готовили их пропиткой растворами солей металлов. Катализаторы MgO/Al-SBA-15 и CaO/Al-SBA-15 готовили прямым синтезом (мезопористая структура алюмосиликатов была легирована активными компонентами при их формировании). После приготовления состав полученных катализаторов анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии (табл. 3.53), подтверждающий наличие и количество нанесенного оксида щелочноземельного металла.

Таблица 3.53. Количественный анализ оксидных/алюмосиликатных* катализаторов

Образец	Количество оксидов, масс. %			
	SiO ₂	MgO	CaO	BaO
MgO/MCM-41	91,45	8,01	-	-
CaO/MCM-41	89,65	-	10,26	-
BaO/MCM-41	89,16	-	-	9,58
MgO/Al-MCM-41	80,23	9,34	-	-
CaO/Al-MCM-41	80,57	-	8,89	-
MgO/Al-SBA-15	79,56	9,26	-	-
CaO/Al-SBA-15	77,05	-	9,03	-

*Мольное отношение Si/Al равно 10

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, все полученные катализаторы имеют высокие удельные поверхности (500-630 м²/г) и объемы пор в диапазоне 0,5 – 1,2 см³/г, достаточные для диффузии молекулы дибензотиофена.

Упорядоченная пористая структура образцов хорошо видна на микрофотографиях ПЭМ (рис. 3.203).

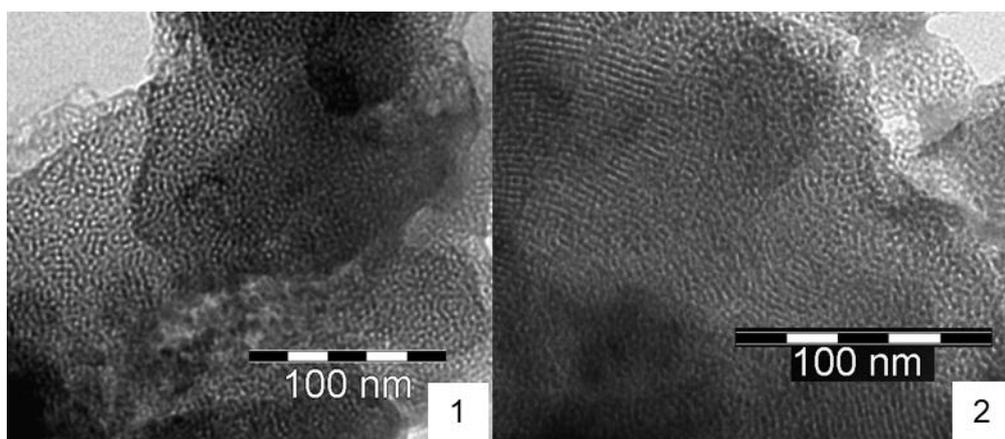


Рисунок 3.203. Микрофотографии образцов CaO/MCM-41 (1) и MgO/MCM-41 (2)

Видно, что синтезированные катализаторы обладают упорядоченной пористой структурой с диаметром пор около 3 нм (на носителе MCM-41). Формирование упорядоченной мезопористой структуры подтверждается

также данными малоуглового РФА (рис. 3.204), в котором присутствуют типичные для МСМ-41 рефлекссы.

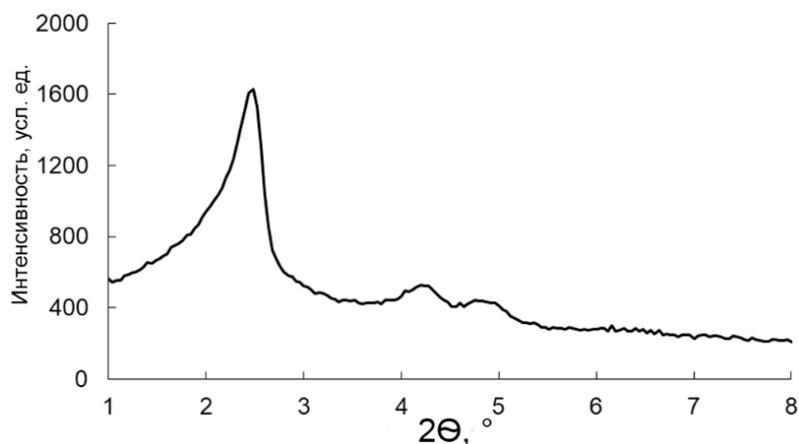


Рисунок 3.204. Рентгенограмма катализатора MgO/MCM-41

Катализатор с носителем МСМ-41 содержит пик примерно при $2,5^\circ$ (2θ) из-за дифракционных линий (100) и слабые пики между 4° и $4,5^\circ$ (2θ) и $4,5^\circ$ и $5,2^\circ$ (2θ) из-за дифракций более высокого порядка (110), (200), указывающих на образование упорядоченного мезопористого материала. Все эти рефлекссы соответствуют гексагональной симметрии мезопористого кремнезема типа МСМ-41 [371].

Учитывая, что большинство экспериментов по окислению проводили на дибензотиофене как модельном субстрате, то соответствующий сульфон дибензотиофена (ДБТС) был выбран в качестве модельного соединения для изучения процесса десульфонирования.

В качестве сравнительного эксперимента была проведена термическая деструкция сульфона ДБТ при температурах $300\text{--}450^\circ\text{C}$ (табл. 3.54). Состав продуктов определяли методом ГХ.

Таблица 3.54. Результаты деструкции ДБТС при различных температурах (300-450°C) и времени реакции 1-6 часов

Температура	Конверсия ДБТС, % (время, ч)		
	1 час	3 часа	6 часов
300°C	0	0	0
350°C	0	0	0
400°C	0	20	25
450°C	70	100	100

Согласно полученным результатам, при температурах до 350°C включительно ДБТС в условиях эксперимента стабилен. Однако при достижении температуры 400°C и более ДБТС начинает разлагаться. Резкое уменьшение количества сульфона при 450°C обусловлено процессом термического крекинга в растворителе с выделением водорода, в результате чего в замкнутой системе происходит восстановление ДБТС до ДБТ.

В указанных условиях эксперимента (300°C, 3 ч) в присутствии чистого оксида кальция конверсия сульфона ДБТ составляет 0%, что свидетельствует о низкой эффективности чистого оксида кальция. При этом переход к использованию нанесенного на мезопористый силикат оксида кальция позволяет существенно улучшить получаемые результаты (табл. 3.55). С повышением температуры степень удаления сульфона увеличивается, при этом разложение сульфона в присутствии указанного катализатора начинается уже при 300°C, что на 100°C ниже температуры, необходимой для некаталитической термической деструкции сульфона.

Таблица 3.55. Разрушение ДБТС на СаО/МСМ-41 при различных температурах (от 300 до 400 °С); время реакции 3 часа.

Температура	Конверсия ДБТС, %
300 °С	20
350 °С	24
400 °С	42

Эксперименты по изменению продолжительности процесса деструкции сульфонов проводились при 300 и 400°C, с увеличением времени реакции количество удаляемого сульфона увеличивается при 400°C (рис. 3.205).

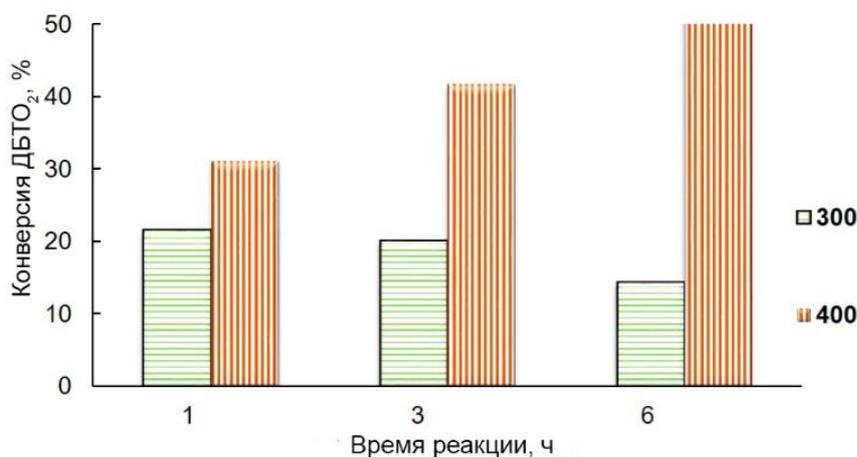


Рисунок 3.205. Конверсия ДБТС в присутствии катализатора СаО/МСМ-41

Однако, когда реакцию проводят при более низкой температуре, степень удаления сульфона несколько снижается с увеличением времени реакции. Этот факт можно объяснить десорбцией непрореагировавшего сульфона из пор носителя.

Состав реакционной смеси каталитической деструкции при 400°C исследовали методом ГХ с масс-спектрометрическим детектором, и в качестве основного продукта деструкции ДБТС был обнаружен бифенил. Кроме того, в качестве побочного продукта в смеси наблюдался ДБТ, что можно объяснить восстановлением сульфона водородом, выделяющимся при частичном крекинге гексадекана (растворитель реакции).

В рамках работы проводились опыты в автоклаве по термическому и каталитическому разложению продуктов окисления серосодержащих соединений, присутствующих в образце прямогонной дизельной фракции. Окисление проводили гомогенной каталитической системой (муравьиная кислота и пероксид водорода). Окисленную дизельную фракцию подвергали термическому разложению при 300°C и каталитическому разложению при 300°C и 400°C (рис. 3.206).

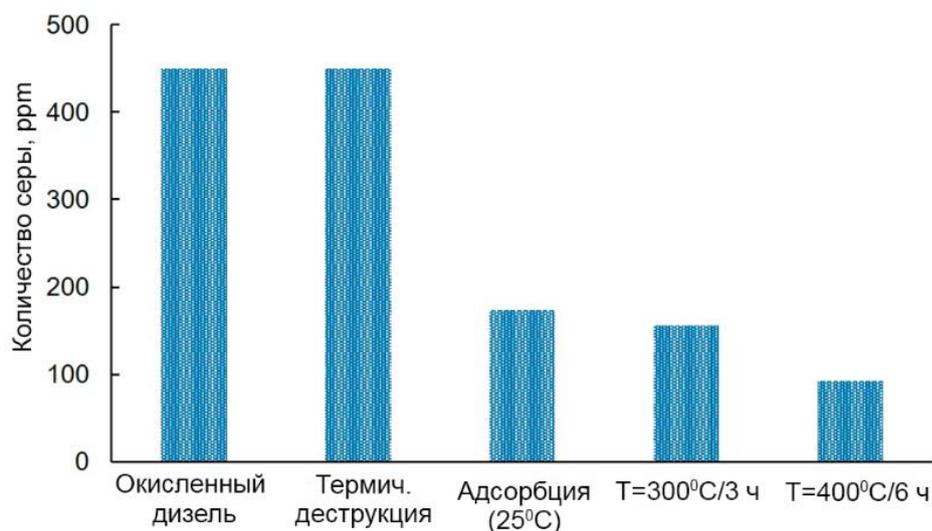


Рисунок 3.206. Содержание серы в продуктах разложения сульфонов при различных температурных режимах (в реальных пробах сырья)

Как видно на рисунке 4, содержание серы не снижается в случае термического разложения топлива, однако при добавлении катализатора наблюдается резкое уменьшение количества серы в продукте, что напрямую связано с адсорбционным действием мезопористого носителя. Из рисунка видно, что без подогрева системы около 60 % сернистых соединений адсорбируется внутри пор катализатора. При нагреве до 400°C содержание серы уменьшается на 80%, что свидетельствует о вкладе процесса десульфонилования.

В связи с большим вкладом адсорбции при проведении реакций в автоклаве испытания катализаторов деструкции сульфонов на реальном сырье проводились в проточной системе. Предварительно проводился холостой эксперимент без катализатора при 300°C и 400°C. Окисленная дизельная фракция пропускалась через обогреваемый стальной реактор в циркуляционном режиме – после охлаждения продукты реакции насосом подавались в питающую емкость, из которой смесь подавалась обратно в реактор.

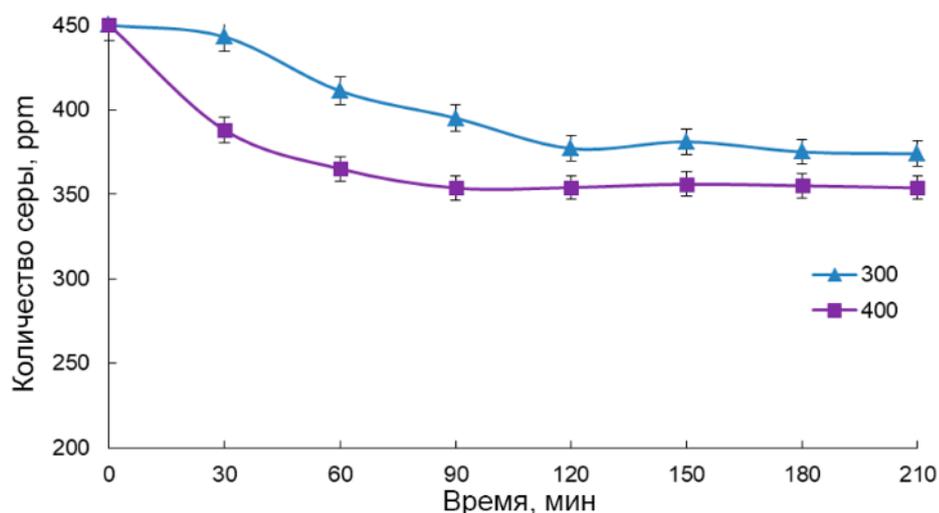


Рисунок 3.207. Десульфурация при термической деструкции сырья в проточном реакторе (синяя линия – 300°C, фиолетовая линия – 400°C)

Пробы отбирали каждые 30 минут и измеряли концентрацию серы (рис. 3.207). Установлено, что повышение температуры с 300°C до 400°C не приводит к существенному снижению содержания серы в продукте, но ускоряет установление стационарного режима десульфурации. Далее образцы окисленной дизельной фракции подвергались десульфонилированию с катализатором в проточном режиме. На основе содержания серы в каждом образце строили кинетическую кривую для каждого эксперимента. Типичная кинетическая кривая представлена на рисунке 3.208.

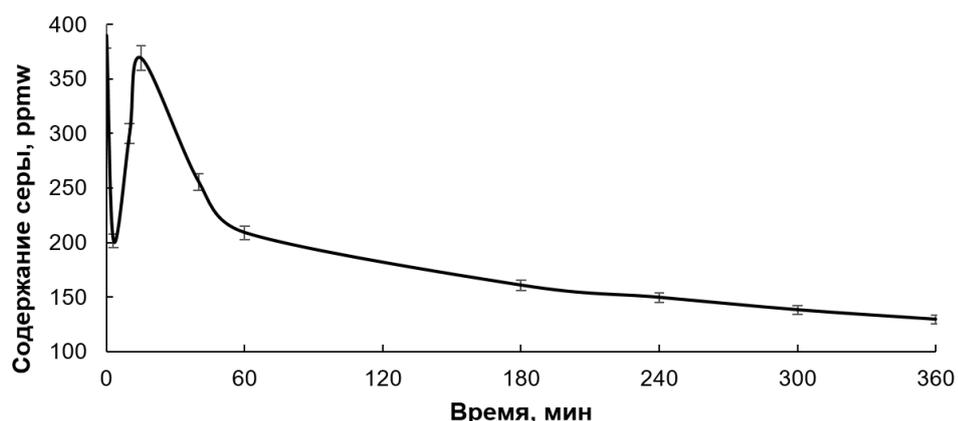


Рисунок 3.208. Кинетическая кривая реакции в присутствии MgO/Al-SBA-15 при 400°C

Концентрация серы резко снижается на начальном этапе эксперимента из-за адсорбции сульфона в порах катализатора, количество адсорбированной серы составляет примерно 1,6 мг/г катализатора, что характерно для мезопористых материалов [372]. Затем потоком свежего сырья происходит

вымывание сульфонов из-за конкурирующего действия ароматических соединений, содержащихся в дизельной фракции, что приводит к росту содержания серы практически до исходных значений. Далее начинается необратимый процесс разложения сульфонов, при этом основное количество сульфонов разлагается в первые 60 минут эксперимента.

При исследовании каталитической активности образцов сначала сравнивали нанесенные катализаторы на основе Al-SBA-15 и Al-MCM-41. Выявлено, что при 400°C степень разложения сульфонов практически одинакова для обоих носителей (60 % для CaO и 69 % для MgO). Однако при 300°C нанесенные на Al-MCM-41 катализаторы были более активны (на 3 % больше для CaO и на 10 % больше для MgO). Затем катализаторы, нанесенные на MCM-41, были испытаны для сравнения с катализаторами на основе Al-MCM-41 (рис. 3.209).

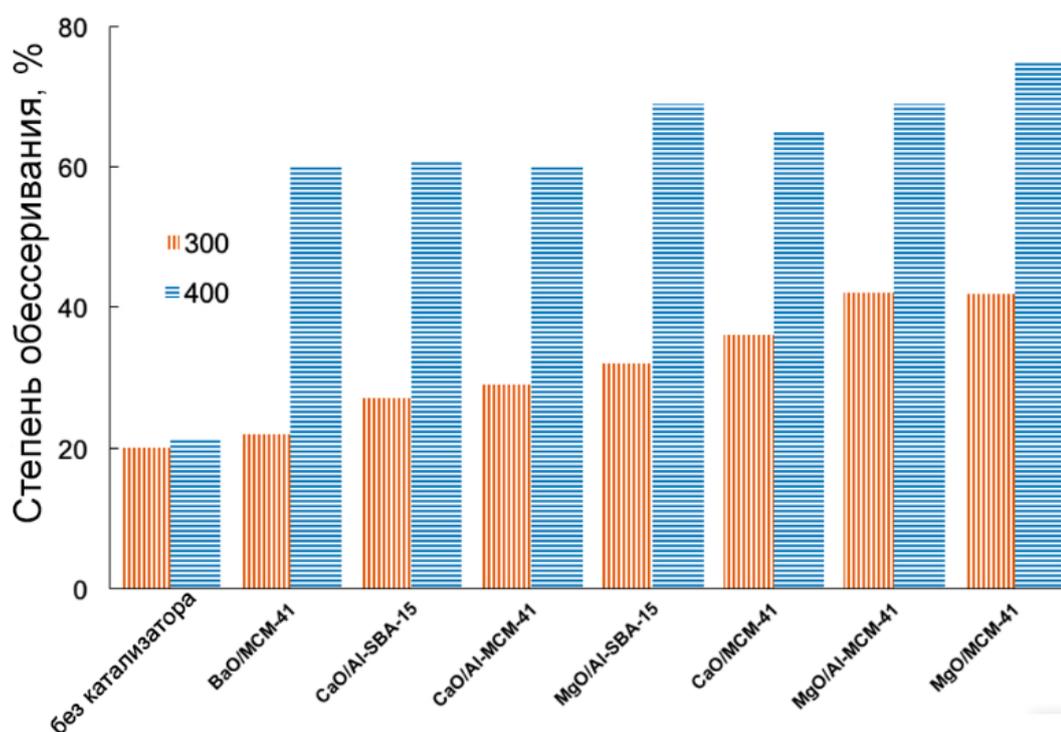


Рисунок 3.209. Удаление серы из окисленного дизельного топлива в присутствии синтезированных катализаторов

Оптимальные результаты по снижению содержания серы во фракции могут быть достигнуты при использовании в качестве активного компонента оксида магния. Образец, содержащий BaO, показал наихудшую конверсию по сравнению с CaO и MgO. Что касается носителя, то видно, что при

использовании носителя без алюминия достигаются лучшие результаты. Для изучения зависимости типа мезопористого материала в носителе от активности в десульфонировании были проведены дополнительные исследования. Кислотность носителей измеряли методом термопрограммированной десорбции аммиака (табл. 3.56).

Таблица 3.56. Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г

Образец	Средние кислотные центры *	Сильнокислотные центры **	Общее количество десорбированного аммиака
Al-SBA-15	36	142	178
Al-MCM-41	82	33	115
MCM-41	25	53	78

* Аммиак десорбируется ниже 300 °С , ** Аммиак десорбируется выше 300 °С

Кислотность образцов увеличивается при введении оксида алюминия в мезопористую структуру. Это означает, что щелочноземельные металлы более активны в реакции десульфонирования при нанесении на мезопористый материал на основе кремнезема, чем на алюмосиликатный. Был проведен дополнительный анализ для сравнения основности катализаторов с основностью мезопористых носителей. Основность характеризуют по адсорбции хлороформа с помощью ИК-спектроскопии. Молекула CHCl_3 используется в качестве пробы, которая адсорбируется основными частицами катализатора. Положение валентного колебания C-H смещается в низкочастотную область относительно полосы хлороформа в жидкой фазе (3033 см^{-1}) за счет взаимодействия водорода с основными центрами катализатора. Поэтому смещение полосы для исследованных образцов свидетельствует о наличии в них основных центров, и по степени сдвига оценивается сила основных центров [373–375].

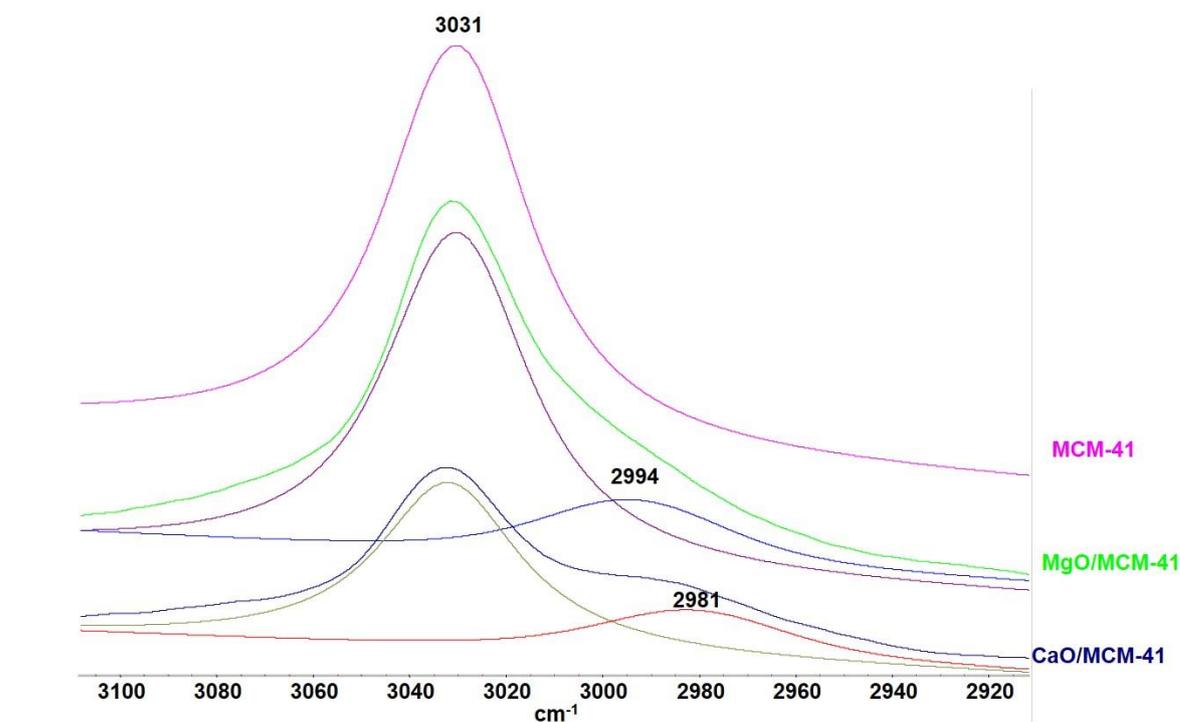


Рисунок 3.210. ИК спектры адсорбированного CHCl_3 на образцах МСМ-41

Для образца МСМ-41 фиксируется только одна полоса 3031 см^{-1} , появление которой сопровождается уменьшением полосы 3743 см^{-1} свободных силанольных групп и появлением полосы 3687 см^{-1} (возмущенные силанольные группы) (рис. 3.210). Частота колебаний С–Н, близкая к колебанию хлороформа в жидкой фазе, свидетельствует о слабом взаимодействии хлороформа с поверхностью носителя, вероятно, за счет координации с группами Si–ОН. При адсорбции хлороформа на образцах MgO/МСМ-41 и CaO/МСМ-41 появляются низкочастотные плечи при 2994 и 2981 см^{-1} соответственно, что свидетельствует о наличии на этих образцах основных центров. Полученные данные согласуются с литературой [369], где для проведения реакции десульфонирования используют основные материалы (катализаторы).

Степень удаления серы в процессе деструкции сульфона сравнима с таковой при окислительном обессеривании с последующей адсорбцией или экстракцией [127], что свидетельствует о высокой эффективности процесса каталитического десульфонирования по сравнению с термической

деструкцией, не позволяющей достигать результатов, аналогичных экстракционной очистке (раздел 3.2).

Катализатор после реакции представлял собой порошок темно-серого цвета, что свидетельствовало о частичном осмолении и закоксовывании сырья в ходе реакции. Количество кокса определяли методом ТГА-ДСК. Потеря массы на первом этапе (до 290°C) составила 8,7%. На втором этапе в интервале температур 290-640°C потери составили около 4,3% (максимальная скорость потери массы наблюдалась при температуре около 490°C). На основании указанных данных можно сделать вывод, что коксообразование на катализаторе происходит в меньшей степени, чем осмоление исходного сырья.

Для регенерированных катализаторов MgO/MCM-41 и CaO/MCM-41 текстурные характеристики анализировали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл. 3.57).

Таблица 3.57. Текстуальные характеристики катализаторов

	S (БЭТ), м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , Å
MgO/MCM-41 до реакции	508	0,42	50
MgO/MCM-41 после регенерации	528	0,44	55
CaO/MCM-41 до реакции	527	0,66	27
CaO/MCM-41 после регенерации	377	0,70	30

Удельная поверхность образца MgO/MCM-41 наряду с остальными характеристиками несколько увеличивается (табл.3.57). Напротив, для катализатора CaO/MCM-41 снижается значение удельной поверхности, но диаметр пор остается неизменным. Для всех образцов наблюдается изотерма IV типа с петлей гистерезиса, что свидетельствует о сохранении мезопористого каркаса после регенерации катализатора. С учетом этих данных были проведены испытания каталитической активности на регенерированном катализаторе MgO/MCM-41 (рис. 3.211).

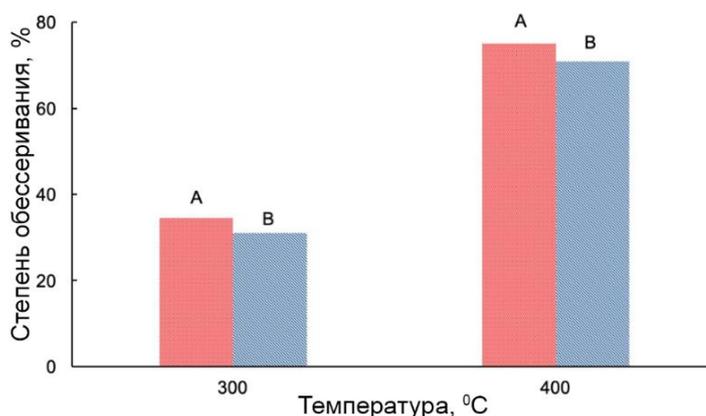


Рисунок 3.211. Степень удаления серы в присутствии свежего (А) и регенерированного катализаторов (В) в проточном режиме

При использовании регенерированного катализатора конверсия соединений серы снижается при 300°C и 400°C на 3% и 4,5% соответственно. Испытание на активность катализатора дополнительно проводили при 400°C в течение еще четырех рециклов. После каждого рецикла катализатор регенерировали в токе воздуха при 650°C. Результаты нескольких рециклов показывают, что активность катализатора сохраняется, однако она несколько ниже, чем в первом цикле (рис. 3.212).

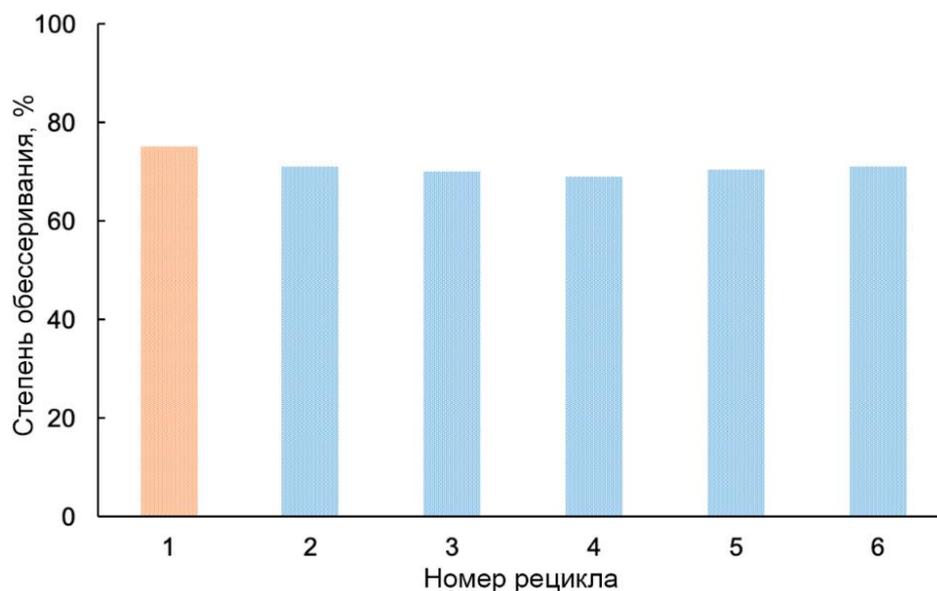


Рисунок 3.212. Испытания катализатора MgO/MCM-41 в рецикле при 400°C

В настоящем разделе проводили исследования деструкции сульфонов в присутствии различных катализаторов, содержащих оксиды щелочноземельных металлов, на основе мезопористых материалов. Эксперимент на модельном сырье показал, что мезопористый носитель

необходим для удаления серы из сульфона ДБТ и других сульфонов, содержащихся в дизельных фракциях. Использование мезопористого материала также помогает снизить содержание активного компонента, необходимого для эффективного удаления окисленных соединений серы (по сравнению с литературными данными [368]). Сравнение различных носителей для катализаторов показало, что мезопористые материалы, содержащие диоксид кремния, показывают лучшие результаты в реакции десульфонирования за счет низкой кислотности.

Таким образом, применение катализаторов деструкции сульфонов на основе мезопористых материалов позволяет добиться снижения содержания серы в дизельном топливе на 75 %. Степень удаления серы сравнима с адсорбционными или экстракционными методами при сохранении ценных углеводородов в дизельном топливе. Мезопористая структура катализатора не разрушается и катализатор может быть регенерирован и использован повторно в течение не менее 6 циклов.

3.4.2 Биоконверсия сульфонов

В отличие от метода каталитического десульфонилирования, который протекает при повышенных температурах (более 300°C), перспективным направлением может стать биоконверсия сульфонов, которая протекает при комнатной температуре. Так, сульфоны после процесса экстракции из углеводородной среды, могут быть восстановлены до сульфидов путем биоконверсии в присутствии активных илов (АИ), используемых в качестве биокатализаторов [207]. Образующиеся сульфиды существенно проще далее утилизировать или использовать, например, для получения элементной серы. В данном разделе показана возможность применения биокатализа с использованием активного анаэробного ила для конверсии сульфона дибензотиофена в сульфид. Так как сероорганические соединения могут быть токсичны для клеток, то биокаталитическое разложение сульфонов проводили в присутствии как суспендированных, так и иммобилизованных клеток сульфатвосстанавливающих бактерий. Для минимизации десорбции клеток

иммобилизацию проводили их включением в состав носителя. В настоящей работе иммобилизация биокатализаторов проводилась включением клеток АИ в криогель поливинилового спирта.

В разделе показана возможность проведения окислительного обессеривания за счет последовательного проведения процессов окисления серосодержащих соединений до сульфонов, экстракции продуктов окисления и далее их биокаталитической конверсии в присутствии анаэробного ила. Окисление серосодержащих субстратов проводили пероксидом водорода с использованием комбинированной жидкофазной каталитической системы, содержащей молибдат-анион и муравьиную кислоту. Исследован процесс экстракции дибензотиофена различными органическими растворителями, при этом внимание уделялось также изучению влияния природы экстрагента не только на эффективность экстракции, но и на анаэробные биокатализаторы. Выбор жидкофазных катализаторов для процесса окисления обусловлен необходимостью оценки влияния остаточного количества катализатора (соединения молибдена и муравьиной кислоты), частично попадающего в растворитель в процессе экстракции, на возможность биоконверсии сульфонов под действием АИ.

Таблица 3.58. Влияние природы экстрагента степень извлечения ДБТО₂. Условия окисления: H₂O₂ : S : HCOOH : Mo = 4 : 1 : 7,5 : 0.08 (мольн.), 60°C, 60 мин. Условия экстракции: двухкратная экстракция при комнатной температуре, объемное соотношение экстрагент : модельная смесь 1:1 на каждой итерации.

Экстрагент	Степень извлечения ДБТО ₂ , %
Ацетонитрил	71
N-метилпирролидон	100
ДМФА	100
Вода	45
Изопропиловый спирт	90
Этанол	87

Согласно результатам (табл. 3.58), наиболее полное извлечение сульфона дибензотиофена происходит при использовании диметилформаида и N-метилпирролидона в качестве экстрагентов. Полученные экстракты, содержащие сульфон, затем подвергали биоконверсии в присутствии активных илов.

Учитывая возможное токсическое влияние органического растворителя, важным аспектом является оценка влияния экстрагентов на биокатализаторы. Биокатализ представляет собой процесс метаногенеза в присутствии сульфонов, и как, правило протекает в течение не менее 8 суток [208]. Для оценки эффективности процесса биоконверсии использовали более быстро реализуемый способ, предполагающий контроль изменения внутриклеточного АТФ [376,377].

Концентрация внутриклеточного АТФ – универсальный показатель жизнеспособности клетки, позволяющий оценивать влияние компонентов системы на активность биокатализаторов. Уровень АТФ исследовали для суспендированных и иммобилизованных клеток активного ила в течение 24 ч в присутствии использованных экстрагентов.

Таблица 3.59. Концентрация внутриклеточного аденозинтрифосфата (АТФ) в суспензионных и иммобилизованных клетках анаэробного консорциума через 24 часа после введения экстрагентов в рабочий раствор *.

Экстрагент	[АТФ]×10 ⁻¹² , моль/мг биомассы	
	Суспензионные	Иммобилизованные
Ацетонитрил	26,4±1,2	38,5±1,8
N-метилпирролидон	17,8±0,7	20,1±1,1
ДМФА	36,9±1,6	40,8±2,1
Вода	49,7±1,9	56,4±2,3
Изопропиловый спирт	54,8±2,1	58,6±2,5
Этанол	57,2±2,7	62,1±2,9
Контроль**	50,2±2,1	55,2±2,3

* Исходная концентрация АТФ в суспензионных и иммобилизованных клетках АИ составляла 51,3±1,9 моль/мг биомассы и 55,7±2,1 моль/мг биомассы, соответственно.

** Контроль – экспонирование клеток в среде на основе 0,1М калий-фосфатного буфера (рН 7,2).

В присутствии этанола и изопропанола наблюдалось незначительное положительное изменение уровня АТФ (табл. 3.59). Данный факт связан с тем, что клетки АИ могут использовать данные вещества в качестве субстрата, что известно из литературных данных [378]. В присутствии воды изменения концентрации внутриклеточного АТФ были в пределах погрешностей измерения метода. Концентрация внутриклеточного АТФ снижалась наиболее существенно при добавлении к АИ ацетонитрила, ДМФА и N-

метилпирролидона, при этом изменения в уровне АТФ для иммобилизованных клеток меньше, чем для суспензионных, что свидетельствует о большей стабильности иммобилизованных клеток.

Более высокий остаточный уровень внутриклеточного АТФ в иммобилизованных клетках в сравнении с суспензионными клетками, свидетельствовал о том, что их метаболическая активность была выше, чем у суспензионных форм. Известно, что иммобилизованные в криогель ПВС клетки толерантны к присутствию токсикантов, их можно использовать для биотрансформации отходов в различные коммерческие продукты [379].

С точки зрения минимального воздействия на биокатализаторы наиболее предпочтительно использование в качестве экстрагента воды, этилового и изопропилового спиртов. Раствор сульфона дибензотиофена в указанных экстрагентах в анаэробных условиях за 10 суток в присутствии иммобилизованных клеток активного ила полностью разлагается с выходом сульфида равным 100%.

Таким образом, показана возможность применения биокатализаторов для разложения сульфонов, образующихся в процессе окислительного обессеривания. Предложен трехстадийный подход, на первой стадии которого серосодержащие соединения окисляются до соответствующих сульфонов, на второй стадии извлекаются органическими растворителями, а на заключительной стадии с использованием клеток активного ила происходит биоконверсия экстрактов сульфонов, в результате которой сера превращается в водорастворимый сульфид, а углеводородная часть в метан и диоксид углерода. Такой подход позволяет минимизировать потери углеводородного скелета за счет его трансформации в биогаз и возможности дальнейшего использования. Впервые показано, что для экстракции наиболее целесообразно использование в качестве экстрагентов этилового или изопропилового спиртов, позволяющих добиваться высокой степень извлечения сульфона и полной биоконверсии выделенных сульфонов с использованием активных илов.

Выводы

1. Разработаны подходы к синтезу эффективных и стабильных катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода с учетом типа носителя, его текстурных, кислотных и гидрофобных свойств, а также с учетом природы активной фазы и способа ее иммобилизации. Изучена закономерность окисления модельных смесей серосодержащих соединений пероксидом водорода в присутствии синтезированных катализаторов, для каждого типа катализатора подобраны оптимальные условия окисления, позволяющие достигать 100% конверсии дибензотиофена. Показано, что увеличение кислотности носителя позволяет повысить эффективность работы катализатора путем снижения его дозировки и уменьшения времени реакции. В свою очередь снижения температуры реакции удастся достичь за счет применения пористых ароматических каркасов в качестве носителей.
2. Проведены исследования причин дезактивации катализаторов окисления серосодержащих субстратов и показана возможность увеличения срока службы катализатора за счет увеличения его гидрофобности, позволяющей минимизировать адсорбцию продуктов окисления.
3. Предложены каталитические системы на основе ионных жидкостей, сочетающие в своем составе два типа активных центра – соединений молибдена и кислот Бренстеда. Наибольшую активность проявляет катализатор, сочетающий фрагмент никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, иммобилизованных на поверхности SBA-15 и позволяющий достигать полного окисления дибензотиофена за 5 мин.
4. Синтезированы новые катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, в том числе иммобилизованных на поверхности мезопористого носителя типа SBA-15. Исследованы закономерности окисления серосодержащих субстратов кислородом воздуха в присутствии синтезированных катализаторов. В оптимальных условиях полного окисления ДБТ удастся достичь за 1 час окисления при температуре 120°C.

Синтезированные катализаторы показывают высокую стабильность и сохраняют свою активность как минимум 5 циклов окисления-регенерации.

5. Разработаны новые катализаторы аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе карбида вольфрама. Разработана уникальная методика активации карбида, способствующая образованию на его поверхности вольфрама в промежуточной степени окисления, что позволяет эффективно активировать кислород воздуха. Исследована закономерность окисления модельных серосодержащих субстратов кислородом воздуха в присутствии активированного карбида вольфрама. В оптимальных условиях полного окисления ДБТ удается достичь за 3 ч окисления при температуре 120°C.
6. На основе систематических исследований закономерностей процесса окислительного обессеривания в присутствии синтезированных катализаторов реального углеводородного сырья: прямогонных бензиновой, керосиновой, дизельной фракций, а также негидроочищенного вакуумного газойля и сырой нефти, показана возможность снижения содержания серы в светлых фракциях до ультранизких значений (менее 10 ppm) при минимальном воздействии на углеводородный состав очищаемых фракций. В вакуумном газойле содержание серы снижено на 91%, в сырой нефти – на 80%.
7. Предложены пути утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов – методами каталитического десульфонилирования и биоконверсии. Разработаны новые эффективные катализаторы, представляющие собой оксиды щелочноземельных металлов, нанесенные на мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15, для разложения сульфонов. Показана возможность использования указанных катализаторов для разложения сульфонов как из модельных смесей, так и продуктов окисления серосодержащих соединений в

прямогонной дизельной фракции. Синтезированные катализаторы сохраняют свою активность в течение не менее 6 циклов.

Заключение

Практические рекомендации. Реализовать на практике отечественную технологию окислительного обессеривания углеводородного сырья с учетом разработанных научных основ процесса окислительного обессеривания с использованием полученных в работе новых каталитических систем.

Использовать выявленные в работе закономерности превращений серосодержащих соединений как модельных смесях, так и в реальных фракциях, в присутствии синтезированных катализаторов для масштабирования процесса, в частности, для разработки пилотных стендов по окислительному обессериванию как светлых нефтяных фракций, так и тяжелого высокосернистого углеводородного сырья. Использовать гетерогенные катализаторы окисления пероксидом водорода для окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций. Использовать разработанные жидкофазные катализаторы предпочтительно для обессеривания тяжелых нефтяных фракций и тяжелого нефтяного сырья. Использовать разработанные катализаторы аэробного окисления серосодержащих соединений для очистки сырья с высоким содержанием серы для повышения эффективности процесса. С целью минимизации потерь в качестве второй стадии извлечения продуктов окисления использовать либо процессы экстракции или адсорбции с выделением сульфоксидов и сульфонов, либо применять каталитическое десульфонилирование, позволяющее сохранять углеводородный скелет серосодержащих соединений и удалять серу в виде диоксида.

Итоги и перспективы дальнейшей разработки темы. Проведенное исследование не исчерпывает всех возможностей процесса окислительного обессеривания. Дальнейшая разработка темы предполагает его масштабирование и изучение процесса в проточном режиме, а также исследование возможностей применения данного метода для различного типа сырья. Интерес представляет исследование окислительной очистки нефтяных фракций одновременно от серо- и азотсодержащих соединений. Дальнейшее

развитие данной темы позволит перейти к масштабированию технологии окислительного обессеривания и его практического использования как отдельного процесса, так и для включения в существующие технологические процессы нефтепереработки.

Благодарности

В заключение автор выражает свою благодарность людям, без которых выполнение данной работы в полном объеме было бы невозможно.

Прежде всего автор выражает глубокую благодарность и признательность своему учителю, наставнику и научному консультанту профессору Анисимову Александру Владимировичу за постоянную поддержку, помощь, а также ценные советы, позволившие сформировать концепцию данной работы.

Автор благодарит своих коллег к.х.н. Поликарпову П.Д. и к.х.н. Есеву Е.А. за плодотворную совместную деятельность, посвященную тематике работы.

Автор благодарит д.х.н. Тарханову Ирину Геннадиевну за ценные замечания и комментарии к работе.

Автор выражает благодарность к.х.н. Глотову А.П. (РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М.Губкина), к.х.н. Куликову Л.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова), к.х.н. Наранову Е.Р. (ИНХС РАН им. А.В. Топчиева), к.х.н. Чередниченко К.А. (РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М.Губкина), к.х.н. Левину И.С. (ИНХС РАН им. А.В. Топчиева) за содействие при проведении физико-химических исследований катализаторов и углеводородного сырья.

Автор благодарит д.б.н. Ефременко Е.Н., к.х.н. Маслову О.В., к.х.н. Сенько О.В. за сотрудничество в области работ, посвященных биоконверсии сульфонов.

Автор благодарит к.х.н. Мнацаканяна Р.А., к.х.н. Давтяна Д.А. за предоставленные образцы карбидов.

Автор благодарит своих аспирантов и студентов, работающих по тематике окислительного обессеривания, за добросовестное отношение к работе.

Автор выражает благодарность своим коллегам – сотрудникам кафедры химии нефти и органического катализа – за постоянную поддержку, отзывчивость и готовность помочь.

Список литературы

1. Demirbas A., Alidrisi H., and Balubaid M.A. API Gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil // *Petroleum Science and Technology*. 2017. Vol. 33, № 1. P. 93–101.
2. Hanif M.A. and Ibrahim N. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration // *Environmental Science and Pollution Research*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. Vol. 27. P. 27515–27540.
3. Koul B., Poonia A.K., Singh R., and Kajla S. Strategies to cope with the emerging waste water contaminants through adsorption regimes // *Development in Wastewater Treatment Research and Processes: Removal of Emerging Contaminants from Wastewater through Bio-nanotechnology*. Elsevier, 2022. P. 61–106.
4. Saleh T., Danmaliki G., and Shuaib T. Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering. Ch. 4. Nanocomposites and Hybrid Materials for Adsorptive Desulfurization. 2015. P. 129-153.
5. Lima F.M. De, Borges T.D.A., Braga R.M., Maria D., and Melo D.A. Sulfur removal from model fuel by Zn impregnated retorted shale and with assistance of design of experiments // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25. P. 13760–13774.
6. Shafi R. and Hutchings G.J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes : an overview // *Catalysis Today*. 2000. Vol. 59. P. 423–442.
7. Startsev A. The Reaction Mechanisms of H₂S Decomposition into Hydrogen and Sulfur: Application of Classical and Biological Thermodynamics // *Thermodynamics & Catalysis*. 2017. Vol. 8, № 2. P. 2–8.
8. Tian F., Shen Q., Fu Z., Wu Y., and Jia C. Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y // *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 2014. Vol. 128. P. 176–182.

9. Rodríguez-cabo B., Rodríguez H., Rodil E., Arce A., and Soto A. Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids // *Fuel*. 2014. Vol. 117. P. 882–889.
10. Dinamarca M.A., Rojas A., Baeza P., Espinoza G., Ibacache-quiroya C., and Ojeda J. Optimizing the biodesulfurization of gas oil by adding surfactants to immobilized cell systems // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 116. P. 237–241.
11. Xiao J., Wu L., Wu Y., Liu B., Dai L., Li Z., Xia Q., and Xi H. Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid / activated carbon catalyst with hydrogen peroxide // *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 113. P. 78–85.
12. Dutta B. PRINCIPLES OF MASS TRANSFER AND SEPARATION PROCESSES. PHI Learning Private Limited, New-Delhi, 2009. Ch. 12. P. 609-677.
13. Saha B., Vedachalam S., and Dalai A.K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 2020. Vol. 214. P. 106685.
14. Lee K.X. and Valla J.A. Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review // *Reaction Chemistry & Engineering*. Royal Society of Chemistry, 2019. № 4. P. 1357-1386.
15. Kumar S., Srivastava V.C., Raghuvanshi R., and Nanoti S.M. Removal of refractive sulfur and aromatic compounds from straight-run, fluidized catalytic cracking, and coker gas oil using n-methyl-2-pyrrolidone in batch and packed-bed extractors // *Energy Fuels*. 2015. Vol. 29, №7. P. 4634–4643
16. Kumar S. and Srivastava V.C. Solvent evaluation for desulfurization and denitrication of gas oil using performance and industrial usability indices // *AIChE Journal*. 2015. Vol. 61, № 7. P. 2257–2267.
17. Babich I. V. and Moulijn J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review // *Fuel*. 2003. Vol. 82, № 6. P. 607–631.
18. Liu M., He J., Wu P., Lu L., Wang C., Chen L., Hua, M4Zhu W., and Li H.

- Carbon nitride mediated strong metal-support interaction in Au/TiO₂ catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7. P. 1212–1219.
19. Li F., Kou C., Sun Z., Hao Y., Liu R., and Zhao D. Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with C₅H₉NO·SnCl₂ coordinated ionic liquid // *Journal of Hazardous Materials.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 205–206. P. 164–170.
 20. Mohebbi G. and Ball A.S. Biodesulfurization of diesel fuels - Past, present and future perspectives // *International Biodeterioration & Biodegradation.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 110. P. 163–180.
 21. Stylianou M., Vyrides I., and Agapiou A. Oil biodesulfurization : A review of applied analytical techniques // *Journal of Chromatography B.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 1171. P. 122602.
 22. Kim B.H., Kim H.Y., Kim T.S., and Park D.H. Selectivity of desulfurization activity of *Desulfovibrio desulfuricans* M6 on different petroleum products // *Fuel Processing Technology.* Elsevier, 1995. Vol. 43, № 1. P. 87–94.
 23. Piscopo C., Granadeiro C., Balula S., and Bošković D. Metal-organic framework-based catalysts for oxidative desulfurization // *ChemCatChem.* 2020. Vol. 12, № 19. P. 4721–4731.
 24. Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Ishaq M., Yang W., and Hussain M. Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // *Journal of Cleaner Production.* 2021. Vol. 294. P. 2–14.
 25. Liu F., Yu J., Qazi A.B., Zhang L., and Liu X. Metal-based ionic liquids in oxidative desulfurization: a critical review // *Environmental Science Technology.* 2021. Vol. 55, № 3. P. 1419–1435.
 26. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., and Kabe T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction // *Energy Fuels.* 2000. Vol. 14, № 6. P. 1232–1239.
 27. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., and Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // *Catalysts.*

2018. Vol. 8, № 9. P.344-370.
28. Campos-martin J.M., Blanco-brieva G., and Fierro J.L.G. Hydrogen peroxide synthesis : an outlook beyond the anthraquinone process angewandte // Green Chemistry. 2006. Vol. 45, № 42. P. 6962–6984.
 29. Arellano U., Wang J.A., Timko M., Chen L.F., Carrera S.P., Asomoza M., Vargas O.A., and Llanos M.E. Oxidative removal of dibenzothiophene in a biphasic system using sol–gel FeTiO₂ catalysts and H₂O₂ promoted with acetic acid // Fuel. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 126. P. 16–25.
 30. Yazu K., Yamamoto Y., Furuya T., and Miki K. Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil // Energy Fuels. 2001. № 8. P. 1535–1536.
 31. Li L., Lu Y., Meng H., and Li C. Lipophilicity of amphiphilic phosphotungstates matters in catalytic oxidative desulfurization of oil by H₂O₂ // Fuel. Elsevier, 2019. Vol. 253, № October 2018. P. 802–810.
 32. Zhang W., Zhang H., Xiao J., Zhao Z., Yu M., and Li Z. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen // Green Chemistry. 2013. Vol. 16. P. 211–220.
 33. Shi C., Wang W., Liu N., Xu X., Wang D., Zhang M., Sun P., and Chen T. Low temperature oxidative desulfurization with hierarchically mesoporous titaniumsilicate Ti-SBA-2 single crystals // Chemical Communications. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 57. P. 11500–11503.
 34. Zhou X., Zhao C., Yang J., and Zhang S. Catalytic oxidation of dibenzothiophene using cyclohexanone peroxide // Energy Fuels. 2007. № 8. P. 7–10.
 35. Li X., Mao Y., Leng K., Ye G., Sun Y., and Xu W. Enhancement of oxidative desulfurization performance over amorphous titania by doping MIL-101(Cr) // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Vol. 254. P. 114–120.
 36. Song H., Gao J., Chen X., He J., and Li C. General Catalytic oxidation-extractive desulfurization for model oil using inorganic oxysalts as oxidant and Lewis acid-organic acid mixture as catalyst and extractant // Applied Catalysis

- A: General. Elsevier B.V., 2013. Vol. 456. P. 67–74.
37. Jeyakumar K. and Chand D.K. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones at room temperature using H₂O₂ and a Mo(VI) salt as catalyst // *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47, № 27. P. 4573–4576.
 38. Thiruvengadam P. and Chand D.K. Oxidomolybdenum based catalysts for sulfoxidation reactions: A brief Review // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2018. Vol. 95, № 7. P. 781–788.
 39. Amini M., Haghdoost M.M., and Bagherzadeh M. Oxido-peroxido molybdenum(VI) complexes in catalytic and stoichiometric oxidations // *Coordination Chemistry Reviews*. 2013. Vol. 257, № 7. P. 1093–1121.
 40. Rakhmanov E. V, Tarakanova A. V, Valieva T., Akopyan A. V, Litvinova V. V, Maksimov A.L., Anisimov A. V, Vakarin S. V, and Semerikova O. L. Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide // *Petroleum Chemistry*. 2014. Vol. 54, № 1. P. 49–51.
 41. Hasenknopf B. Polyoxometalates: introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications // *Biomedical Applications of Polyoxometalates*. 2005. Vol. 10. P. 275–287.
 42. Kozhevnikov I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions // *chemistry rev.* 1998. Vol. 2665, № 96. P. 171-198.
 43. Fu J., Guo Y., Ma W., Fu C., Li L., Wang H., and Zhang H. Syntheses and ultra-deep desulfurization performance of sandwich-type polyoxometalate-based TiO₂ nanofibres // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53, № 22. P. 15418–15429.
 44. Rafiee E. and Rezaei S. Deep extractive desulfurization and denitrogenation of various model oils by H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO₄₀ supported on silica-encapsulated γ -Fe₂O₃ nanoparticles for industrial effluents applications // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 000. P. 1–7.
 45. Trakarnpruk W. and Rujiraworawut K. Oxidative desulfurization of Gas oil by

- polyoxometalates catalysts // Fuel Processing Technology. Elsevier B.V., 2009. Vol. 90, № 3. P. 411–414.
46. Ribeiro S.O., Julião D., Cunha-silva L., Domingues V.F., Valença R., Ribeiro J.C., Castro B. De, and Balula S.S. Catalytic oxidative / extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates // Fuel. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 166. P. 268–275.
 47. Granadeiro C.M., Balula S.S. Efficient oxidative desulfurization processes using polyoxomolybdate based catalysts // Energies. 2018. Vol. 11, № 7. P. 1–11.
 48. Xu J., Zhao S., Chen W., Wang M., and Song Y.-F. Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ in $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ at Room Temperature // Chemistry – A European Journal. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 18, № 15. P. 4775–4781.
 49. Coronel N.C. and da Silva M.J. Lacunar Keggin heteropolyacid salts: soluble, solid and solid-supported catalysts // Journal of Cluster Science. 2018. Vol. 29, № 2. P. 195–205.
 50. Teimouri A., Mahmoudsalehi M., and Salavati H. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene utilizing molybdenum and vanadium oxides supported on MCM-41 // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, № 31. P. 14816–14833.
 51. Banisharif F., Dehghani M.R., and Campos-Martin J.M. Oxidative Desulfurization of Diesel Using Vanadium-Substituted Dawson-Type Emulsion Catalysts // Energy & Fuels. American Chemical Society, 2017. Vol. 31, № 5. P. 5419–5427.
 52. Ding Y., Zhu W., Li H., Jiang W., Zhang M., Duan Y., and Chang Y. Catalytic oxidative desulfurization with a hexatungstate/aqueous H_2O_2 /ionic liquid emulsion system // Green Chemistry. The Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 13, № 5. P. 1210–1216.
 53. Zhang Y., Li G., Kong L., and Lu H. Deep oxidative desulfurization catalyzed by Ti-based metal-organic frameworks // Fuel. 2018. Vol. 219. P. 103–110.

54. Perry IV J.J., Perman J.A., and Zaworotko M.J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks // *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry, 2009. Vol. 38, № 5. P. 1400–1417.
55. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortés J.L., O’Keeffe M., and Yaghi O.M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry, 2009. Vol. 38, № 5. P. 1257–1283.
56. McNamara N.D., Neumann G.T., Masko E.T., Urban J.A., and Hicks J.C. Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds // *Journal of Catalysis*. Academic Press, 2013. Vol. 305. P. 217–226.
57. McNamara N.D. and Hicks J.C. Chelating Agent-Free, Vapor-Assisted Crystallization Method to Synthesize Hierarchical Microporous/Mesoporous MIL-125 (Ti) // *ACS Applied Materials & Interfaces*. American Chemical Society, 2015. Vol. 7, № 9. P. 5338–5346.
58. Wei S., He H., Cheng Y., Yang C., Zeng G., and Qiu L. Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, № 105. P. 103253–103269.
59. Haghghat Mamaghani A., Fatemi S., and Asgari M. Investigation of influential parameters in deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide and formic acid // *International Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 2013.
60. Zhang Q., Zhu M., Jones I., Zhang Z., and Zhang D. Desulfurization of Spent Tire Pyrolysis Oil and Its Distillate via Combined Catalytic Oxidation using H₂O₂ with Formic Acid and Selective Adsorption over Al₂O₃ // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2020. Vol. 34, № 5. P. 6209–6219.
61. Aida T., Funakoshi I., and Jenkins P.D. Method of recovering organic sulfur compound from liquid oil // *European Patent Office*. 1993. №565324. P. 1–10.
62. Tumula V.R., Bondwal S., Bisht P., Pendem C., and Kumar J. Oxidation of

- sulfides to sulfones with hydrogen peroxide in the presence of acetic acid and Amberlyst 15 // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2012. Vol. 107, № 2. P. 449–466.
63. Ghaeli N. and Vakili M.H. Oxidative desulfurization of light fuel oil by using hydrogen peroxide in the presence of acetic acid catalyst // *Iranian Journal of Catalysis*. 2020. Vol. 10, № 2. P. 149–154.
 64. Zannikos F., Lois E., and Stournas S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction // *Fuel Processing Technology*. 1995. Vol. 42, № 1. P. 35–45.
 65. Farshi A. and Shiralizadeh P. Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method // *Petroleum and Coal*. 2015. Vol. 57. P. 1337–7027.
 66. Al Otaibi R.L., Liu D., Hou X., Song L., Li Q., Li M., Almigrin H.O., and Yan Z. Desulfurization of Saudi Arabian crudes by oxidation-extraction method. // *Applied petrochemical research*. 2015. Vol. 5, № 4. P. 355–362.
 67. Shiraishi Y. and Hirai T. Desulfurization of Vacuum Gas Oil Based on Chemical Oxidation Followed by Liquid–Liquid Extraction // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2004. Vol. 18, № 1. P. 37–40.
 68. Abubakar A., Mohammed-Dabo I.A., and Ahmed A.S. Reduction of Sulphur Content of Urals Crude Oil Prior to Processing Using Oxidative Desulphurization // *Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2016. Vol. 24, № 1. P. 19-24.
 69. Chen L., Guo S., and Zhao D. Oxidative Desulfurization of Simulated Gasoline over Metal Oxide-loaded Molecular Sieve. // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2007. Vol. 15, № 4. P. 520–523.
 70. Nehlsen J., Benziger J., and Kevrekidis I. Oxidation of Aliphatic and Aromatic Sulfides Using Sulfuric Acid // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2006. Vol. 45, № 2. P. 518–524.
 71. Liu W., Li T., Yu G., Wang J., Zhou Z., and Ren Z. One-pot oxidative desulfurization of fuels using dual-acidic deep eutectic solvents // *Fuel*. 2020.

- Vol. 265. P. 116967.
72. Jiang W., Dai S. Synergistic effect of dual Brønsted acidic deep eutectic solvents for oxidative desulfurization of diesel fuel // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 394. P. 124831.
 73. Jiang W., Jia H., Li H., Zhu L., Tao R., Zhu W., Li H., and Dai S. Boric acid-based ternary deep eutectic solvent for extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel // *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 11. P. 3074–3080.
 74. Gao H., Guo C., Xing J., Zhao J., and Liu H. Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid at room temperature // *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 12, № 7. P. 1220–1224.
 75. García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., García P., Murrieta-Guevara F., and Jiménez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity // *Applied Catalysis A: General*. Elsevier, 2008. Vol. 334, № 1–2. P. 366–373.
 76. Akbari A., Omidkhah M., and Towfighi Darian J. Facilitated and selective oxidation of thiophenic sulfur compounds using MoO_x/Al₂O₃-H₂O₂ system under ultrasonic irradiation // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. Vol. 23. P. 231–237.
 77. Cedeño L., Gomez Bernal H., Fraustro-Cuevas A., Guerra-Gomez H., and Cuevas-García R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based catalysts // *Catalysis Today*. 2008. Vol. 133. P. 244–254.
 78. Tomskii I.S., Vishnetskaya M. V, Vakhrushin P.A., and Tomskaya L.A. Oxidative desulfurization of straight-run diesel fraction on vanadium-molybdenum catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2017. Vol. 57, № 10. P. 908–913.
 79. Long Z., Yang C., Zeng G., Peng L., Dai C., and He H. Catalytic oxidative

- desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152 // *Fuel*. 2014. Vol. 130. P. 19–24.
80. Abdalla Z.E.A., Li B., and Tufail A. Preparation of phosphate promoted $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and its application for oxidative desulfurization // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Elsevier, 2009. Vol. 15, № 6. P. 780–783.
 81. Zapata B., Pedraza F., and Valenzuela M. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 106. P. 219–221.
 82. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., and Kabe T. Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 253, № 1. P. 91–99.
 83. Abdullah W.N.W., Ali R., and Bakar W.A.W.A. In depth investigation of $\text{Fe}/\text{MoO}_3\text{-PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016. Vol. 58. P. 344–350.
 84. García-Gutiérrez J.L., Laredo G.C., García-Gutiérrez P., and Jiménez-Cruz F. Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide // *Fuel*. 2014. Vol. 138. P. 118–125.
 85. Chang J., Wang A., Liu J., Li X., and Hu Y. Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ modified with alkaline earth metals // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 149. P. 122–126.
 86. Ratnasamy P. and Srinivas D. Active Sites and Reactive Intermediates in Titanium Silicate Molecular Sieves // *ChemInform*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Vol. 35, № 50.
 87. Jiang Z., Lü H., Zhang Y., and Li C. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils // *Chinese Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 32, № 5. P. 707–715.
 88. Yan X.-M., Mei P., Lei J., Mi Y., Xiong L., and Guo L. Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/ TiO_2 nanocomposite as

- a novel oxidative desulfurization catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. Vol. 304, № 1. P. 52–57.
89. Leng K., Sun Y., Zhang X., Yu M., and Xu W. Ti-modified hierarchical mordenite as highly active catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Fuel*. 2016. Vol. 174. P. 9–16.
90. Kong L., Li G., and Wang X. Mild oxidation of thiophene over TS-1/H₂O₂ // *Catalysis Today*. 2004. Vol. 93–95. P. 341–345.
91. Pal S., Saha B., Sengupta S., Engineering C., and College C.V.R. Oxidative desulphurization of model fuel by metal impregnated Ti-β catalysts // *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2017. Vol. 4, № 8. P. 2376-2381.
92. Dos Santos M.R.F., Pedrosa A.M.G., and de Souza M.J.B. Oxidative desulfurization of thiophene on TiO₂/ZSM-12 zeolite // *Materials Research*, 2016. Vol. 19, № 1. P. 24–30.
93. Lv G., Deng S., Yi Z., Zhang X., Wang F., Li H., and Zhu Y. One-pot synthesis of framework W-doped TS-1 zeolite with robust Lewis acidity for effective oxidative desulfurization // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 55, № 33. P. 4885–4888.
94. Zhang Y., Zhang W., Zhang J., Dong Z., Zhang X., and Ding S. One-pot synthesis of cup-like ZSM-5 zeolite and its excellent oxidative desulfurization performance // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 8, № 56. P. 31979–31983.
95. Wan Mokhtar W.N.A., Wan Abu Bakar W.A., Ali R., and Abdul Kadir A.A. Catalytic oxidative desulfurization of diesel oil by Co/Mn/Al₂O₃ catalysts—tert-butyl hydroperoxide (TBHP) system: preparation, characterization, reaction, and mechanism // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2015. Vol. 17, № 6. P. 1487–1497.
96. Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A., and Mokhtar W.N.A.W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // *Fuel Processing Technology*. 2012. Vol. 101. P. 78–84.

97. Alvarez-Amparán M.A. and Cedeño-Caero L. MoO_x-VO_x based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of MoO_x-VO_x interaction on the catalytic performance // *Catalysis Today*. Elsevier, 2017. Vol. 282. P. 133–139.
98. Wan Mokhtar W.N.A., Bakar W., Ali R., and Kadir A. Development of bimetallic and trimetallic oxides doped on molybdenum oxide based material on oxidative desulfurization of diesel // *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, 2016. Vol. 11, № 8. P. 1201–1208.
99. Das S.P., Boruah J.J., Sharma N., and Islam N.S. New polymer-immobilized peroxotungsten compound as an efficient catalyst for selective and mild oxidation of sulfides by hydrogen peroxide // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012. Vol. 356. P. 36–45.
100. Boruah J.J., Ahmed K., Das S., Gogoi S.R., Saikia G., Sharma M., and Islam N.S. Peroxomolybdate supported on water soluble polymers as efficient catalysts for green and selective sulfoxidation in aqueous medium // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. Vol. 425. P. 21–30.
101. Dong G., Zhang Y., Pan Q., and Qiu J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2014. Vol. 20. P. 33–50.
102. Zhu Y., Zhu M., Kang L., Yu F., and Dai B. Phosphotungstic Acid Supported on Mesoporous Graphitic Carbon Nitride as Catalyst for Oxidative Desulfurization of Fuel // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2015. Vol. 54, № 7. P. 2040–2047.
103. Wang C., Zhu W., Xu Y., Xu H., Zhang M., Chao Y., Yin S., Li H., and Wang J. Preparation of TiO₂/g-C₃N₄ composites and their application in photocatalytic oxidative desulfurization // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, № 8, Part A. P. 11627–11635.
104. Maurya M.R., Arya A., Kumar A., Kuznetsov M.L., Avecilla F., and Costa Pessoa J. Polymer-Bound Oxidovanadium (IV) and Dioxidovanadium (V)

- Complexes As Catalysts for the Oxidative Desulfurization of Model Fuel Diesel // *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society, 2010. Vol. 49, № 14. P. 6586–6600.
105. Rivoira L.P., Vallés V.A., Ledesma B.C., Ponte M. V., Martínez M.L., Anunziata O.A., and Beltramone A.R. Sulfur elimination by oxidative desulfurization with titanium-modified SBA-16 // *Catalysis Today*. Elsevier, 2016. Vol. 271. P. 102–113.
106. Zhang M., Zhu W., Li H., Xun S., Ding W., Liu J., Zhao Z., and Wang Q. One-pot synthesis, characterization and desulfurization of functional mesoporous W-MCM-41 from POM-based ionic liquids // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 243. P. 386–393.
107. Abdalla Z.E.A. and Li B. Preparation of MCM-41 supported $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})$ catalyst and its performance in oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 200–202. P. 113–121.
108. Wang X., Zhang W., Wu L., Ye F., Xiao J., and Li Z. One-pot photocatalysis-assisted adsorptive desulfurization of diesel over doped-TiO₂ under ambient conditions // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 100. P. 56567–56570.
109. Bérubé F., Nohair B., Kleitz F., and Kaliaguine S. Controlled Postgrafting of Titanium Chelates for Improved Synthesis of Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2010. Vol. 22, № 6. P. 1988–2000.
110. Bérubé F., Khadhraoui A., Janicke M.T., Kleitz F., and Kaliaguine S. Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2010. Vol. 49, № 15. P. 6977–6985.
111. Kim T.-W., Kim M.-J., Kleitz F., Nair M.M., Guillet-Nicolas R., Jeong K.-E., Chae H.-J., Kim C.-U., and Jeong S.-Y. Tailor-Made Mesoporous Ti-SBA-15 Catalysts for Oxidative Desulfurization of Refractory Aromatic Sulfur Compounds in Transport Fuel // *ChemCatChem*. John Wiley & Sons, Ltd,

2012. Vol. 4, № 5. P. 687–697.
112. Rivoira L., Martínez M.L., Anunziata O., and Beltramone A. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 modified with Al and Ga as a highly active catalyst in the ODS of DBT // *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 254. P. 96–113.
 113. González J., Wang J.A., Chen L., Manríquez M., Salmenes J., Limas R., and Arellano U. Quantitative determination of oxygen defects, surface lewis acidity, and catalytic properties of mesoporous MoO₃/SBA-15 catalysts // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. Vol. 263. P. 100–114.
 114. Crucianelli M., Bizzarri B.M., and Saladino R. SBA-15 anchored metal containing catalysts in the oxidative desulfurization process // *Catalysts*. 2019. Vol. 9, № 12.
 115. Ding W., Zhu W., Xiong J., Yang L., Wei A., Zhang M., and Li H. Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 266. P. 213–221.
 116. Yang L., Li J., Yuan X., Shen J., and Qi Y. One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15 // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 262, № 1. P. 114–118.
 117. Li J., Hu B., Tan J., and Zhuang J. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by molybdovanadophosphoric acid on amino-functionalized SBA-15 using hydrogen peroxide as oxidant // *Transition Metal Chemistry*. 2013. Vol. 38, № 5. P. 495–501.
 118. Zhuang J., Jin X., Shen X., Tan J., Nie L., Xiong J., and Hu B. Preparation of ionic liquid-modified SBA-15 doped with molybdovanadophosphoric acid for oxidative desulfurization // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2015. Vol. 36, № 7. P. 1784–1790.
 119. Kamata K., Sugahara K., Kato Y., Muratsugu S., Kumagai Y., Oba F., and Hara M. Heterogeneously Catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides with a

- BaRuO₃ Nanoperovskite // ACS Applied Materials & Interfaces. American Chemical Society, 2018. Vol. 10, № 28. P. 23792–23801.
120. Lu Y., Wang Y., Gao L., Chen J., Mao J., Xue Q., Liu, Y., Wu H., Gao G. and He M. Aerobic Oxidative Desulfurization: A Promising Approach for Sulfur Removal from Fuels // ChemSusChem. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Vol. 1, № 4. P. 302–306.
121. Dooley K.M., Liu D., Madrid A.M., and Knopf F.C. Oxidative desulfurization of diesel with oxygen: Reaction pathways on supported metal and metal oxide catalysts // Applied Catalysis A: General. 2013. Vol. 468. P. 143–149.
122. Liu M., He J., Wu P., Lu L., Wang C., Chen L., Hua M., Zhu W., and Li H. Carbon nitride mediated strong metal–support interactions in a Au/TiO₂ catalyst for aerobic oxidative desulfurization // Inorganic Chemistry Frontiers. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 7, № 5. P. 1212–1219.
123. Wu P., Wu Y., Chen L., He J., Hua M., Zhu F., Chu X., Xiong J., He M., Zhu W. and Li H. Boosting aerobic oxidative desulfurization performance in fuel oil via strong metal-edge interactions between Pt and h-BN // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 380. P. 122526.
124. Wang C., Jiang W., Chen H., Zhu L., Luo J., Yang W., Chen G., Chen Z., Zhu W. and Li H. Pt nanoparticles encapsulated on V₂O₅ nanosheets carriers as efficient catalysts for promoted aerobic oxidative desulfurization performance // Chinese Journal of Catalysis. 2021. Vol. 42, № 4. P. 557–562.
125. Бойков Е.В., Вишнецкая М.В. Окислительное обессеривание бензольной фракции на оксидах переходных металлов // Журнал физической химии. 2013. Вып. 87, № 2. С. 196–199.
126. Томский И.С., Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А., и Томская Л.А. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции на ванадий-молибденовых катализаторах // Нефтехимия. 2017. Вып. 57, № 5. С. 586–591.
127. Boikov E.V., Vakhrushin P.A., and Vishnetskaya M.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock // Chemistry and Technology of

- Fuels and Oils. 2008. Vol. 44, № 4. P. 271–274.
128. Yashnik S.A., Salnikov A. V, Kerzhentsev M.A., Saraev A.A., Kaichev V. V, Khitsova L.M., Ismagilov Z.R., Yamin J., and Koseoglu O.R. Effect of the nature of sulfur compounds on their reactivity in the oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels with oxygen over a modified CuZnAlO catalyst // *Kinetics and Catalysis*. 2017. Vol. 58, № 1. P. 58–72.
 129. Gao L., Tang Y., Xue Q., Liu Y., and Lu Y. Hydrotalcite-like Compounds Derived CuZnAl Oxide Catalysts for Aerobic Oxidative Removal of Gasoline-Range Organosulfur Compounds // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2009. Vol. 23, № 2. P. 624–630.
 130. Wang C., Li H., Zhang X., Qiu Y., Zhu Q., Xun S., Yang W., Li H., Chen Z., and Zhu W. Atomic-Layered α -V₂O₅ Nanosheets Obtained via Fast Gas-Driven Exfoliation for Superior Aerobic Oxidative Desulfurization // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2020. Vol. 34, № 2. P. 2612–2616.
 131. Zou Y., Wang C., Chen H., Ji H., Zhu Q., Yang W., Chen L., Chen Z., and Zhu W. Scalable and facile synthesis of V₂O₅ nanoparticles via ball milling for improved aerobic oxidative desulfurization // *Green Energy & Environment*. 2021. Vol. 6, № 2. P. 169–175.
 132. Zhang M., Liao W., Wei Y., Wang C., Fu Y., Gao Y., Zhu L., Zhu W., and Li H. Aerobic Oxidative Desulfurization by Nanoporous Tungsten Oxide with Oxygen Defects // *ACS Applied Nano Materials*. American Chemical Society, 2021. Vol. 4, № 2. P. 1085–1093.
 133. Shi Y., Liu G., Zhang B., and Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 19. P. 5273–5279.
 134. Zhang Q., Zhang J., Yang H., Dong Y., Liu Y., Yang L., Wei D., Wang W., Bai L. and Chen H. Efficient aerobic oxidative desulfurization over Co–Mo–O bimetallic oxide catalysts // *Catalysis Science & Technology*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 9, № 11. P. 2915–2922.

135. Dong Y., Hang J., Ma, Z., Xu H., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W. And Chen H. Preparation of Co–Mo–O ultrathin nanosheets with outstanding catalytic performance in aerobic oxidative desulfurization // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 55, № 93. P. 13995–13998.
136. Bai J., Song Y., Wang C., Chen H., Wei D., Bai L., Wang W., Yang L., Liang Y., and Yang H. Engineering the Electronic Structure of Mo Sites in Mn–Mo–O Mixed-Metal Oxides for Efficient Aerobic Oxidative Desulfurization // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2021. Vol. 35, № 15. P. 12310–12318.
137. Sampanthar J.T., Xiao H., Dou J., Nah T.Y., Rong X., and Kwan W.P. A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. Vol. 63, № 1. P. 85–93.
138. Nawaf A.T., Jarullah A.T., Gheni S.A., and Mujtaba I.M. Development of Kinetic and Process Models for the Oxidative Desulfurization of Light Fuel, Using Experiments and the Parameter Estimation Technique // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2015. Vol. 54, № 50. P. 12503–12515.
139. Nawaf A.T., Gheni S.A., Jarullah A.T., and Mujtaba I.M. Improvement of fuel quality by oxidative desulfurization: Design of synthetic catalyst for the process // *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 138. P. 337–343.
140. Wang C., Chen Z., Yao X., Jiang W., Zhang M., Li H., Liu H., Zhu W., and Li H. One-pot extraction and aerobic oxidative desulfurization with highly dispersed V₂O₅/SBA-15 catalyst in ionic liquids // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 62. P. 39383–39390.
141. Jiang, W., Gao, X., Dong, L. Aerobic oxidative desulfurization via magnetic mesoporous silica-supported tungsten oxide catalysts // *Petroleum Science*. 2020. Vol. 17, № 5. P. 1422–1431.
142. Li S.-W., Wang W., and Zhao J.-S. Catalytic oxidation of DBT for ultra-deep

- desulfurization under MoO₃ modified magnetic catalyst: The comparison influence on various morphologies of MoO₃ // *Applied Catalysis A: General*. 2020. Vol. 602. P. 117671.
143. Li S.-W., Wang W., and Zhao J.-S. Highly effective oxidative desulfurization with magnetic MOF supported W-MoO₃ catalyst under oxygen as oxidant // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 277. P. 119224.
144. Wang C., Qiu Y., Wu H., Yang W., Zhu Q., Chen Z., Xun S., Zhu W., and Li H. Construction of 2D-2D V₂O₅/BNNS nanocomposites for improved aerobic oxidative desulfurization performance // *Fuel*. 2020. Vol. 270. P. 117498.
145. Yao X., Wang C., Liu H., Li H., Wu P., Fan L., Li H., and Zhu W. Immobilizing Highly Catalytically Molybdenum Oxide Nanoparticles on Graphene-Analogous BN: Stable Heterogeneous Catalysts with Enhanced Aerobic Oxidative Desulfurization Performance // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 2. P. 863–871.
146. Bertleff B., Claußnitzer J., Korth W., Wasserscheid P., Jess A., and Albert J. Extraction Coupled Oxidative Desulfurization of Fuels to Sulfate and Water-Soluble Sulfur Compounds Using Polyoxometalate Catalysts and Molecular Oxygen // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. American Chemical Society, 2017. Vol. 5, № 5. P. 4110–4118.
147. Yu F.-L., Liu C.-Y., Yuan B., Xie C.-X., and Yu S.-T. Self-assembly heteropoly acid catalyzed oxidative desulfurization of fuel with oxygen // *Catalysis Communications*. 2015. Vol. 68. P. 49–52.
148. Tang N., Zhang Y., Lin F., Lü H., Jiang Z., and Li C. Oxidation of dibenzothiophene catalyzed by [C₈H₁₇N(CH₃)₃]₃H₃V₁₀O₂₈ using molecular oxygen as oxidant // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2012. Vol. 48, № 95. P. 11647–11649.
149. Wu J., Li Y., Jiang M., Huo Y., Wang X., and Wang X. Achieving deep desulfurization with inverse-micellar polyoxometalates and oxygen // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 11, № 16. P. 9043–

- 9047.
150. Tao M., Zheng H., Shi J., Wang S., Wang X., and Huang G. Oxidative Desulfurization by Oxygen Using Amphiphilic Quaternary Ammonium Peroxovanadium Polyoxometalates // *Catalysis Surveys from Asia*. 2015. Vol. 19, № 4. P. 257–264.
 151. Zhang M., Liu J., Li H., Wei Y., Fu Y., Liao W., Zhu L., Chen G., Zhu W. and Li H. Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 271. P. 118936.
 152. Xun S., Jiang W., Guo T., He M., Ma R., Zhang M., Zhu W., and Li H. Magnetic mesoporous nanospheres supported phosphomolybdate-based ionic liquid for aerobic oxidative desulfurization of fuel // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 534. P. 239–247.
 153. Wang C., Liu Z., Gao R., Liu J., An S., Zhang R., and Zhao J. Deep oxidative desulfurization of model fuels catalyzed by polyoxometalates anchored on amine-functionalized ceria doped MCM-41 with molecular oxygen // *New Journal of Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 44, № 16. P. 6251–6260.
 154. Gu J., Liu M., Xun S., He M., Wu L., Zhu L., Wu X., Zhu W., and Li H. Lipophilic decavanadate supported by three-dimensional porous carbon nitride catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Molecular Catalysis*. 2020. Vol. 483. P. 110709.
 155. Wang C., Chen Z., Yao X., Chao Y., Xun S., Xiong J., Fan L., Zhu W., and Li H. Decavanadates anchored into micropores of graphene-like boron nitride: Efficient heterogeneous catalysts for aerobic oxidative desulfurization // *Fuel*. 2018. Vol. 230. P. 104–112.
 156. Zhou X., Lv S., Wang H., Wang X., and Liu J. Catalytic oxygenation of dibenzothiophenes to sulfones based on Fe(III) porphyrin complex // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 396, № 1. P. 101–106.
 157. Zhou X., Li J., Wang X., Jin K., and Ma W. Oxidative desulfurization of

- dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine // *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90, № 2. P. 317–323.
158. Zhang J., Li J., Ren T., Hu Y., Ge J., and Zhao D. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on air and cobalt phthalocyanine in an ionic liquid // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 7. P. 3206–3210.
159. Yu J., Zhu Z., Ding Q., Zhang Y., Wu X., Sun L., and Du J. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using cobalt and copper salen complexes encapsulated in NaY zeolite // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 339. P. 105–112.
160. Zhang Y., Wang D., Zhang R., Zhao J., and Zheng Y. ZSM-5-Ln(Pc)₂ catalyzed oxygen oxidation of thiophene // *Catalysis Communications*. 2012. Vol. 29. P. 21–23.
161. Zhao N., Li S., Wang J., Zhang R., Gao R., Zhao J., and Wang J. Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 225. P. 347–353.
162. Gu Q., Wen G., Ding Y., Wu K.-H., Chen C., and Su D. Reduced graphene oxide: a metal-free catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 4. P. 1175–1181.
163. Wu P., Yang S., Zhu W., Li H., Chao Y., Zhu H., Li H., and Dai S. Tailoring N-Terminated Defective Edges of Porous Boron Nitride for Enhanced Aerobic Catalysis // *Small*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Vol. 13, № 44. P. 1701857.
164. Wu P., Zhu W., Chao Y., Zhang J., Zhang P., Zhu H., Li C., Chen Z., Li H. and Dai S. A template-free solvent-mediated synthesis of high surface area boron nitride nanosheets for aerobic oxidative desulfurization // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 52, № 1. P. 144–147.
165. Shen L., Lei G., Fang Y., Cao Y., Wang X., and Jiang L. Polymeric carbon

- nitride nanomesh as an efficient and durable metal-free catalyst for oxidative desulfurization // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 54, № 20. P. 2475–2478.
166. Wu P., Jia Q., He J, Lu L., Chen L., Zhu J., Peng C., He M., Xiong J., Zhu W. and Li H. Mechanical Exfoliation of Boron Carbide: A Metal-free Catalyst for Aerobic Oxidative Desulfurization in Fuel // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 391. P. 122183.
167. Ahmed I., Puthiaraj P., Chung Y.-M., and Ahn W.-S. Metal-free aerobic oxidative desulfurization over a diethyltriamine-functionalized aromatic porous polymer // *Fuel Processing Technology*. 2021. Vol. 215. P. 106741.
168. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Antonietti M., and García H. Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts // *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 15. P. 4501–4529.
169. Karakhanov E., Glotov A., Nikiforova A., Vutolkina A., Ivanov A., Kardashev S., Maksimov A., and Lysenko S. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal // *Fuel Processing Technology*. 2016. Vol. 153. P. 50–57.
170. Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., and Karakhanov E. Oxidative Desulfurization of Fuels Using Heterogeneous Catalysts Based on MCM-41 // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2018. Vol. 32, № 10. P. 10898–10903.
171. Li Q., Wu Z., Tu B., Park S.S., Ha C.S., and Zhao D. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 135, № 1–3. P. 95–104.
172. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., and Karakhanov E. Catalysts Based on Acidic SBA-15 for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuels // *Energy and Fuels*. 2020. Vol. 34, № 11. P. 14611–14619.
173. Sun H., Tang Q., Du Y., Liu X., Chen Y., and Yang Y. Mesostructured SBA-

- 16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 333, № 1. P. 317–323.
174. Akopyan A. V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N. V., Anisimov A. V., Maslova O. V., Senko O. V., and Efremenko E.N. Model Fuel Oxidation in the Presence of Molybdenum-Containing Catalysts Based on SBA-15 with Hydrophobic Properties // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, № 41. P. 26932–26941.
175. Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., and Glotov A. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // *Pure and Applied Chemistry*. 2021. Vol. 93, № 2. P. 231–241.
176. Goldberg M.A., Akopyan A.V., Gafurov M.R., Makshakova O.N., Donskaya N.O., Fomin A.S., Polikarpova P.D., Anisimov A.V., Murzakhonov F.F., Leonov A.V., Konovalov A.A., Kudryavtsev E.A., Barinov S.M. and Komlev V.S. Iron-Doped Mesoporous Powders of Hydroxyapatite as Molybdenum-Impregnated Catalysts for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel: Synthesis and Experimental and Theoretical Studies // *The Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2021. Vol. 125, № 21. P. 11604–11619.
177. Gol'dberg M.A., Smirnov V. V, Ievlev V.M., Barinov S.M., Kutsev S. V, Shibaeva T. V, and Shvorneva L.I. Influence of ripening time on the properties of hydroxyapatite-calcium carbonate powders // *Inorganic Materials*. 2012. Vol. 48, № 2. P. 181–186.
178. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., and Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2016. Vol. 117, № 2. P. 729–743.
179. Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M. and Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. // *Angewandte Chemie*

- (International ed. in English). Germany, 2009. Vol. 48, № 50. P. 9457–9460.
180. Kulikov L.A., Akopyan A. V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A. V., Maximov A.L., Anisimov A. V., and Karakhanov E.A. Catalysts Based on Porous Polyaromatic Frameworks for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel in Biphasic Conditions // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58, № 45. P. 20562–20572.
181. Akopyan A. V, Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A. V, Maximov A.L., and Karakhanov E.A. Metal-Free Oxidative Desulfurization Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2021. Vol. 60, № 25. P. 9049–9058.
182. Akopyan A. V, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Baigil'diev T.M., Rodin I.A., and Anishnov A. V. Catalytic Activity of Polyfunctional Ionic Liquids in Oxidation of Model Sulfur Organic Compounds // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92, № 4. P. 569–575.
183. Fei Z., Zhao D., Geldbach T.J., Scopelliti R., and Dyson P.J. Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Zwitterions: Synthesis, Characterization and pK_a Determination. 2004. Vol. 10. №. 19. P. 4886-4893.
184. Akopyan A. V, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., and Anisimov A. V. Oxidation of Condensed Thiophene Derivatives with Brønsted Acidic Ionic Liquid // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2019. Vol. 74, № 6. P. 284–289.
185. Akopyan A., Eseva E., Polikarpova P., Kedalo A., Vutolkina A., and Glotov A. Deep Oxidative Desulfurization of Fuels in the Presence of Brønsted Acidic Polyoxometalate-Based Ionic Liquids. // *Molecules* (Basel, Switzerland). 2020. Vol. 25, № 3. P. 536.
186. Thorsteinsson T., Másson M., Kristinsson K.G., Hjálmarsdóttir M.A., Hilmarsson H., and Loftsson T. Soft antimicrobial agents: synthesis and activity of labile environmentally friendly long chain quaternary ammonium compounds. // *Journal of medicinal chemistry*. United States, 2003. Vol. 46,

- № 19. P. 4173–4181.
187. Chevalier A., Zhang Y., Khmour O.M., and Hecht S.M. Selective Functionalization of Antimycin A Through an N-Transacylation Reaction. // *Organic letters*. United States, 2016. Vol. 18, № 10. P. 2395–2398.
 188. Zhu W., Huang W., Li H., Zhang M., Jiang W., Chen G., and Han C. Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels // *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 2011. Vol. 92, № 10. P. 1842–1848.
 189. Chang J.-C., Yang C.-H., Yang H.-H., Hsueh M.-L., Ho W.-Y., Chang J.-Y., and Sun I.-W. Pyridinium molten salts as co-adsorbents in dye-sensitized solar cells // *Solar Energy*. 2011. Vol. 85, № 1. P. 174–179.
 190. Ford L., Ylijoki K., Garcia M.T., Singer R., and Scammells P. Nitrogen-Containing Ionic Liquids: Biodegradation Studies and Utility in Base-Mediated Reactions // *Australian Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 68. P. 849.
 191. Akopyan A. V, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., and Anisimov A. V. Catalysts Based on Immobilized Ionic Liquids with Brønsted Acid Sites in the Oxidation of Dibenzothiophene // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2021. Vol. 76, № 3. P. 215–223.
 192. Li J., Qi T., Wang L., Liu C., and Zhang Y. Synthesis and characterization of imidazole-functionalized SBA-15 as an adsorbent of hexavalent chromium // *Materials Letters*. 2007. Vol. 61, № 14. P. 3197–3200.
 193. Akopyan A. V, Shlenova A.O., Cherednichenko K.A., and Polikarpova P.D. Immobilized Multifunctional Ionic Liquids for Highly Efficient Oxidation of Sulfur-Containing Compounds in Model Fuels // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2021. Vol. 35, № 8. P. 6755–6764.
 194. Mahdavinia G.H. and Sepehrian H. MCM-41 anchored sulfonic acid (MCM-41-R-SO₃H): A mild, reusable and highly efficient heterogeneous catalyst for the Biginelli reaction // *Chinese Chemical Letters*. 2008. Vol. 19, № 12. P. 1435–1439.
 195. Polikarpova P., Akopyan A., Shlenova A., and Anisimov A. New mesoporous

- catalysts with Brønsted acid sites for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Catalysis Communications*. 2020. Vol. 146. P. 106123.
196. Akopyan A., Shlenova A., Polikarpova P., and Vutolkina A. High-Performance Heterogeneous Oxidative Desulfurization Catalyst with Brønsted Acid Sites // *Petroleum Chemistry*. *Petroleum Chemistry*, 2022. Vol. 62. P. 636–642.
197. Nomiya K., Takahashi T., Shirai T., and Miwa M. Anderson-type heteropolyanions of molybdenum(VI) and tungsten(VI) // *Polyhedron*. 1987. Vol. 6, № 2. P. 213–218.
198. Lü H., Ren W., Liao W., Chen W., Li Y., and Suo Z. Aerobic oxidative desulfurization of model diesel using a B-type Anderson catalyst $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_3Co(OH)_6Mo_6O_{18} \cdot 3H_2O$ // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. Vol. 138–139. P. 79–83.
199. Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., and Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts // *Catalysis Communications*. 2021. Vol. 149. P. 106256.
200. Eseva E.A., Lukashov M.O., Cherednichenko K.A., Levin I.S., and Akopyan A. V. Heterogeneous Catalysts Containing an Anderson-Type Polyoxometalate for the Aerobic Oxidation of Sulfur-Containing Compounds // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2021. Vol. 60, № 39. P. 14154–14165.
201. Du Y., Lei J., Guo Z., Zhou L., and Du X. Construction of Amphiphilic Polyoxometalate Supported on Amino-functional Ordered Meso/Macroporous SiO_2 and Its Catalytic Performance in Oxidative Desulfurization // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2018. Vol. 381. P. 12119.
202. Xiong J., Zhu W., Ding W., Yang L., Zhang M., Jiang W., Zhao Z., and Li H. Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as a high efficiency catalyst for the oxidative desulfurization of fuel //

- RSC Advances. 2015. Vol. 5, № 22. P. 16847–16855.
203. Akopyan A., Polikarpova P., Forofontova O., Levin I., Mnatsakanyan R., Davtyan D., Zurnachyan A., Anisimov A., and Karakhanov E. Hydrogenation of Alkenes on Molybdenum and Tungsten Carbides // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54. P. 1045–1051.
204. Mnatsakanyan R., Davtyan D., Zurnachyan A., Kharatyan S., Karakhanov E., Akopyan A., and Manukyan K. Microwave-assisted preparation and characterization of nanoscale rhenium diboride // Ceramics International. 2018. Vol. 44, № 18. P. 22339–22344.
205. Akopyan A. V., Mnatsakanyan R.A., Eseva E.A., Davtyan D.A., Polikarpova P.D., Lukashov M.O., Levin I. S., Cherednichenko K.A., Anisimov A.V., Terzyan A.M., Agoyan A.M., and Karakhanov E.A. New Type of Catalyst for Efficient Aerobic Oxidative Desulfurization Based On Tungsten Carbide Synthesized by the Microwave Method // ACS Omega. American Chemical Society, 2022. Vol. 7, № 14. P. 11788–11798.
206. Karakhanov E., Akopyan A., Golubev O., Anisimov A., Glotov A., Vutolkina A., and Maximov A. Alkali Earth Catalysts Based on Mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for Sulfone Removal from Middle Distillates // ACS Omega. American Chemical Society, 2019. Vol. 4, № 7. P. 12736–12744.
207. Akopyan A. V, Polikarpova P.D., Anisimov A. V, Lysenko S. V, Maslova O. V, Sen'ko O. V, and Efremenko E.N. Oxidation of Dibenzothiophene with the Subsequent Bioconversion of Sulfone // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Vol. 55, № 4. P. 778–785.
208. Senko O., Gladchenko M., Maslova O., and Efremenko E. Long-Term Storage and Use of Artificially Immobilized Anaerobic Sludge as a Powerful Biocatalyst for Conversion of Various Wastes Including Those Containing Xenobiotics to Biogas // Catalysts. 2019. Vol. 9, № 4. P. 326.
209. Zhu L., Wang Y., Wang S., Huo T., Jing X., Li A., and Xia D. High viscosity-reducing performance oil-soluble viscosity reduction agents containing acrylic acid ester as monomer for heavy oil with high asphaltene content // Journal of

- Petroleum Science and Engineering. 2018. Vol. 163. P. 37–44.
210. Díaz I., Mohino F., Blasco T., Sastre E., and Pérez-Pariente J. Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 80. P. 33–42.
 211. Tompkins J.T. and Mokaya R. Steam Stable Mesoporous Silica MCM-41 Stabilized by Trace Amounts of Al // *ACS Applied Materials & Interfaces*. American Chemical Society, 2014. Vol. 6, № 3. P. 1902–1908.
 212. Luo G., Kang L., Zhu M., and Dai B. Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene // *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 118. P. 20–27.
 213. Venezia A.M., Di Carlo G., Liotta L.F., Pantaleo G., and Kantcheva M. Effect of Ti(IV) loading on CH₄ oxidation activity and SO₂ tolerance of Pd catalysts supported on silica SBA-15 and HMS // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 106, № 3. P. 529–539.
 214. Hu J., Li K., Li W., Ma F., and Guo Y. Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by Schiff base-modified ordered mesoporous silica materials impregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 364, № 1. P. 211–220.
 215. Jin M., Kim J.H., Kim J.M., Jeon J.-K., Jurng J., Bae G.-N., and Park Y.-K. Benzene oxidation with ozone over MnO_x/SBA-15 catalysts // *Catalysis Today*. 2013. Vol. 204. P. 108–113.
 216. Cruz P., Pérez Y., Del Hierro I., and Fajardo M. Copper, copper oxide nanoparticles and copper complexes supported on mesoporous SBA-15 as catalysts in the selective oxidation of benzyl alcohol in aqueous phase // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 220. P. 136–147.
 217. Liotta L.F., Pantaleo G., Puleo F., and Venezia A.M. Au/CeO₂-SBA-15 catalysts for CO oxidation: Effect of ceria loading on physic-chemical properties and catalytic performances // *Catalysis Today*. 2012. Vol. 187, №

1. P. 10–19.
218. Zhang L., Shi J., Yu J., Hua Z., Zhao X., and Ruan M. A New In-Situ Reduction Route for the Synthesis of Pt Nanoclusters in the Channels of Mesoporous Silica SBA-15 // *Advanced Materials*. 2002. Vol. 14. P. 1510–1513.
219. Chaudhuri H., Dash S., and Sarkar A. Synthesis and use of SBA-15 adsorbent for dye-loaded wastewater treatment // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015. Vol. 3, № 4, Part A. P. 2866–2874.
220. Zhang M., Zhu W., Li H., Li M., Yin S., Li Y., Wei Y., and Li H. Facile fabrication of molybdenum-containing ordered mesoporous silica induced deep desulfurization in fuel // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. Vol. 504. P. 174–181.
221. Qiu J., Wang G., Zeng D., Tang Y., Wang M., and Li Y. Oxidative desulfurization of diesel fuel using amphiphilic quaternary ammonium phosphomolybdate catalysts // *Fuel Processing Technology - FUEL Processing Technology*. 2009. Vol. 90. P. 1538–1542.
222. Ding L., Sitepu H., and Al-Ghamdi R. Study on Mesoporous Al-SBA-15 with Enhanced Acidity and Hydrothermal Stability for Heavy Oil Hydrocracking Conversion. 2018. P. 39–46.
223. Dragoi B., Dumitriu E., Guimon C., and Auroux A. Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 121. P. 7–17.
224. Selvaraj M., Pandurangan A., and Sinha P.K. Comparison of Mesoporous Zn–Al–MCM-41 and Al–MCM-41 Molecular Sieves in the Production of p-Cymene by Isopropylation of Toluene // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2004. Vol. 43, № 10. P. 2399–2412.
225. Julião D., Mirante F., Ribeiro S. O., Gomes A.C., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M, Baltazar de Castro, Gonçalves I.S. and Balula S.S. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels using homogeneous and SBA-15-supported peroxophosphotungstate catalysts // *Fuel*. 2019. Vol. 241. P. 616–624.

226. Sievers C., Noda Y., Qi L., Albuquerque E.M., Rioux R.M., and Scott S.L. Phenomena Affecting Catalytic Reactions at Solid–Liquid Interfaces // ACS Catalysis. American Chemical Society, 2016. Vol. 6, № 12. P. 8286–8307.
227. Carrasco C.J., Montilla F., Bobadilla L., Ivanova S., Odriozola J.A., and Galindo A. Oxodiperoxomolybdenum complex immobilized onto ionic liquid modified SBA-15 as an effective catalysis for sulfide oxidation to sulfoxides using hydrogen peroxide // Catalysis Today. 2015. Vol. 255. P. 102–108.
228. Yang H., Jiang B., Sun Y., Zhang L., Huang Z., Sun Z., and Yang N. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by mesoporous polyoxometallate-based polymeric hybrid // Journal of Hazardous Materials. 2017. Vol. 333. P. 63–72.
229. Ghubayra R., Nuttall C., Hodgkiss S., Craven M., Kozhevnikova E.F., and Kozhevnikov I. V. Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. Vol. 253. P. 309–316.
230. Bernardoni F. and Fadeev A.Y. Adsorption and wetting characterization of hydrophobic SBA-15 silicas // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 356, № 2. P. 690–698.
231. Karimi B. and Khorasani M. Selectivity adjustment of SBA-15 based tungstate catalyst in oxidation of sulfides by incorporating a hydrophobic organic group inside the mesochannels // ACS Catalysis. 2013. Vol. 3, № 7. P. 1657–1664.
232. Xiong J., Zhu W., Ding W., Yang L., Chao Y., Li H., Zhu F., and Li H. Phosphotungstic acid immobilized on ionic liquid-modified SBA-15: Efficient hydrophobic heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization in fuel // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2014. Vol. 53, № 51. P. 19895–19904.
233. Farzin Nejad N., Shams E., Amini M.K., and Choolaei M. Efficient desulfurization of fuel with functionalized mesoporous carbon CMK-3-O and comparison its performance with mesoporous carbon CMK-3 // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. Taylor & Francis, 2016. Vol. 24, №

12. P. 786–795.
234. Vinokurov V.A., Stavitskaya A. V., Chudakov Y.A., Ivanov E. V., Shrestha L.K., Ariga K., Darrat Y.A., and Lvov Y.M. Formation of metal clusters in halloysite clay nanotubes // *Science and Technology of Advanced Materials*. Taylor & Francis, 2017. Vol. 18, № 1. P. 147–151.
235. Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., and Karakhanov E.A. Catalysts Based on Porous Polyaromatic Frameworks for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel in Biphasic Conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 45. P. 20562–20572.
236. Sebti S., Tahir R., Nazih R., Saber A., and Boulaajaj S. Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent // *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 228, № 1. P. 155–159.
237. Solhy A., Tahir R., Sebti S., Skouta R., Bousmina M., Zahouily M., and Larzek M. Efficient synthesis of chalcone derivatives catalyzed by re-usable hydroxyapatite // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 374, № 1. P. 189–193.
238. Zahouily M., Abrouki Y., Bahlaouan B., Rayadh A., and Sebti S. Hydroxyapatite: new efficient catalyst for the Michael addition // *Catalysis Communications*. 2003. Vol. 4, № 10. P. 521–524.
239. Fihri A., Len C., Varma R.S., and Solhy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. Vol. 347. P. 48–76.
240. Chu L., Wang J., Dong J., Liu H., and Sun X. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide // *Chemosphere*. 2012. Vol. 86, № 4. P. 409–414.
241. Lin S.-S. and Gurol M.D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications // *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 1998. Vol. 32, № 10. P. 1417–

- 1423.
242. Saha B., Yadav S.K., and Sengupta S. Synthesis of nano-Hap prepared through green route and its application in oxidative desulfurisation // *Fuel*. 2018. Vol. 222. P. 743–752.
243. Titirici M.-M., White R.J., Brun N., Budarin V.L., Su D.S., del Monte F., Clark J.H., and MacLachlan M.J. Sustainable carbon materials // *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 1. P. 250–290.
244. Yuan Y., Sun F.X., Ren H., JING X., Wang W., Heping M., Zhao H., and Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *J. Mater. Chem*. 2011. Vol. 21. P. 13498–13502.
245. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., and Sánchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 469. P. 206–212.
246. Zhang Y., Li B., and Ma S. Dual functionalization of porous aromatic frameworks as a new platform for heterogeneous cascade catalysis // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 50, № 62. P. 8507–8510.
247. Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Kulikov L.A., and Terenina M. V. Hydrodearomatization catalysts based on molybdenum hexacarbonyl Mo(CO)₆ supported on mesoporous aromatic frameworks // *Petroleum Chemistry*. 2017. Vol. 57, № 7. P. 589–594.
248. Ishikawa Y. and Kawakami K. Structure and Infrared Spectroscopy of Group 6 Transition-Metal Carbonyls in the Gas Phase: DFT Studies on M(CO)_n (M = Cr, Mo, and W; n = 6, 5, 4, and 3) // *The Journal of Physical Chemistry A*. American Chemical Society, 2007. Vol. 111, № 39. P. 9940–9944.
249. Armstrong R.S., Aroney M.J., Barnes C.M., and Nugent K.W. Infrared and Raman spectra of (η⁶-mesitylene)M(CO)₃ complexes (M=Cr, Mo or W): An insight into metal–arene bonding // *Applied Organometallic Chemistry*. John

- Wiley & Sons, Ltd, 1990. Vol. 4, № 5. P. 569–580.
250. Biradar A.V., Sathe B.R., Umbarkar S.B., and Dongare M.K. Selective cis-dihydroxylation of olefins using recyclable homogeneous molybdenum acetylide catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. Vol. 285, № 1. P. 111–119.
 251. Ziegler T., Tschinke V., and Ursenbach C. Thermal stability and kinetic lability of the metal carbonyl bond. A theoretical study on $M(CO)_6$ ($M =$ chromium, molybdenum, tungsten), $M(CO)_5$ ($M =$ iron, ruthenium, osmium), and $M(CO)_4$ ($M =$ nickel, palladium, platinum) // *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society, 1987. Vol. 109, № 16. P. 4825–4837.
 252. Smirnova A.L., Filippova T. V, and Blyumberg E.A. Reactions of peroxide radicals with the surface of heterogeneous catalysts in homolytic and heterolytic processes // *Russian Chemical Bulletin*. 1994. Vol. 43, № 12. P. 2011–2014.
 253. Tian Y., Yao Y., Zhi Y., Yan L., and Lu S. Combined Extraction–Oxidation System for Oxidative Desulfurization (ODS) of a Model Fuel // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2015. Vol. 29, № 2. P. 618–625.
 254. Julião D., Gomes A.C., Pillinger M., Valença R., Ribeiro J.C., Gonçalves I.S., and Balula S.S. A recyclable ionic liquid-oxomolybdenum(VI) catalytic system for the oxidative desulfurization of model and real diesel fuel // *Dalton Transactions*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 45, № 38. P. 15242–15248.
 255. Ali E., Naimi-Jamal M.R., and Dekamin M.G. Highly efficient and rapid synthesis of imines in the presence of nano-ordered MCM-41- SO_3H heterogeneous catalyst // *Scientia Iranica*. 2013. Vol. 20, № 3. P. 592–597.
 256. Kaiprommarat S., Kongparakul S., Reubroycharoen P., Guan G., and Samart C. Highly efficient sulfonic MCM-41 catalyst for furfural production: Furan-based biofuel agent // *Fuel*. 2016. Vol. 174. P. 189–196.
 257. Ali M.F., Al-Malki A., and Ahmed S. Chemical desulfurization of petroleum

- fractions for ultra-low sulfur fuels // *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90, № 4. P. 536–544.
258. Akopyan A. V, Plotnikov D.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., Egazar'yants S. V, Anisimov A. V, and Karakhanov E.A. Deep Purification of Vacuum Gas Oil by the Method of Oxidative Desulfurization // *Petroleum Chemistry*. 2019. Vol. 59, № 9. P. 975–978.
259. Klumpen C., Gödrich S., Papastavrou G., and Senker J. Water mediated proton conduction in a sulfonated microporous organic polymer // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 53, № 54. P. 7592–7595.
260. Zhu W., Li H., Gu Q., Wu P., Zhu G., Yan Y., and Chen G. Kinetics and mechanism for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxo-molybdenum amino acid complexes in water-immiscible ionic liquids // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. Vol. 336, № 1. P. 16–22.
261. Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., and Hayyan A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 76. P. 1534–1549.
262. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., and Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with $H_3PMO_{12}O_{40}$ or $H_3PW_{12}O_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 257. P. 117938.
263. Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., and Lukiyanchuk I. V. Titanium-supported W-containing PEO layers enriched with Mn or Zn in oxidative desulfurization and the zwitterionic liquid effect // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 393. P. 125746.
264. Nie Y., Dong Y., Bai L., Dong H., and Zhang X. Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ionic liquids // *Fuel*. 2013. Vol. 103. P. 997–1002.
265. Abro R., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Yu G., Qazi A.B., Gao S., and Chen X. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids

- // RSC Advances. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 67. P. 35302–35317.
266. Li H., He L., Lu J., Zhu W., Jiang X., Wang Y., and Yan Y. Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Phosphotungstic Acid in Ionic Liquids at Room Temperature // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2009. Vol. 23, № 3. P. 1354–1357.
267. Zeelani G.G., Ashrafi A., Dhakad A., Gupta G., and Pal S.L. Catalytic oxidative desulfurization of liquid fuels: a review // *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2016. Vol. 3. P. 331–336.
268. Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В. и Караханов Э.А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // *Журнал прикладной химии*. 2018. Изд. 91, № 4. С. 100–114.
269. Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., M. Bettahar M., Launay S., and Fournier M. Catalysis by 12-Molybdophosphates: 1. Catalytic Reactivity of 12-Molybdophosphoric Acid Related to Its Thermal Behavior Investigated through IR, Raman, Polarographic, and X-ray Diffraction Studies: A Comparison with 12-Molybdosilicic Acid // *Journal of Catalysis*. 1996. Vol. 164, № 1. P. 16–27.
270. Wei J., Zheng D., Xun S., Qin Y., Lu Q., Zhu W., and Li H. Polyoxometalate-based ionic liquid supported on graphite carbon induced solvent-free ultra-deep oxidative desulfurization of model fuels // *Fuel*. 2017. Vol. 190. P.1-9.
271. Davarpanah J., Elahi S., and Rezaee P. Synthesis and characterization of mesoporous silica green catalyst, functionalized with nicotinic acid and its use for synthesis of pyran heterocyclic compounds // *Journal of Porous Materials*. 2018. Vol. 25, № 1. P. 161–170.
272. Zhu J., Wu P., Chen L., He J., Wu Y., Wang C., Chao Y., Lu L., He M., Zhu W. And Li H. 3D-printing of integrated spheres as a superior support of phosphotungstic acid for deep oxidative desulfurization of fuel // *Journal of Energy Chemistry*. 2020. Vol. 45. P. 91–97.

273. Xiong J., Zhu W., Li H., Xu Y., Jiang W., Xun S., Liu H., and Zhao Z. Immobilized fenton-like ionic liquid: Catalytic performance for oxidative desulfurization // *AIChE Journal*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Vol. 59, № 12. P. 4696–4704.
274. Sun H. and Wang S. Catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solution using sulfate radicals // *Catalysis*. 2015. Vol. 27. P. 209–247.
275. Sikarwar P., Kumar U.K., Gosu V., and Subbaramaiah V. Catalytic Oxidative Desulfurization of DBT Using Green Catalyst (Mo/MCM-41) Derived from Coal Fly Ash // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6. P. 1736-1744.
276. Akopyan A. V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A. V., Maximov A.L., and Karakhanov E.A. Metal-Free Oxidative Desulfurization Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2021. Vol. 60, № 25. P. 9049–9058.
277. Zou J., Lin Y., Wu S., Zhong Y., and Yang C. Molybdenum Dioxide Nanoparticles Anchored on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Oxidative Desulfurization Catalysts: Role of Electron Transfer in Activity and Reusability // *Advanced Functional Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 31, № 22. P. 2100442.
278. Zou J., Lin Y., Wu S., Wu M., and Yang C. Construction of bifunctional 3-D ordered mesoporous catalyst for oxidative desulfurization // *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 264. P. 118434.
279. Wang J., Zhao D., and Li K. Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using Ozone and Hydrogen Peroxide in Ionic Liquid // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2010. Vol. 24, № 4. P. 2527–2529.
280. Ma C., Dai B., Liu P., Zhou N., Shi A., Ban L., and Chen H. Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, № 5. P. 2769–2774.
281. Zeng X., Xiao X., Chen J., and Wang H. Electron-hole interactions in choline-

- phosphotungstic acid boosting molecular oxygen activation for fuel desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 248. P. 573–586.
282. Zeng X., Xiao X., Li Y., Chen J., and Wang H. Deep desulfurization of liquid fuels with molecular oxygen through graphene photocatalytic oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 209. P. 98–109.
283. Yang H., Zhang Q., Zhang J, Yang L., Ma Z., Wang L., Li H., Bai L., Wei D., Wang W. and Chen H. Cellulose nanocrystal shelled with poly(ionic liquid)/polyoxometalate hybrid as efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 554. P. 572–579.
284. Wu Y., Wu P., Chao Y., He J., Li H., Lu L. and Zhu W. Gas-exfoliated porous monolayer boron nitride for enhanced aerobic oxidative desulfurization performance. // *Nanotechnology*. England, 2018. Vol. 29, № 2. P. 25604.
285. Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Ishaq M., Yang W., and Hussain M. Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 294. P. 125731.
286. Chen S., Lu W., Yao Y., Chen H., and Chen W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen catalyzed by carbon fiber-supported iron phthalocyanine // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2014. Vol. 111, № 2. P. 535–547.
287. Lü H., Zhang Y., Jiang Z., and Li C. Aerobic oxidative desulfurization of benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene using an Anderson-type catalyst $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_5[IMo_6O_{24}]$ // *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 12, № 11. P. 1954–1958.
288. Hossain M.N., Park H.C., and Choi H.S. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. 2019. Vol. 9, № 3. P. 1–12.
289. Wang S.-S. and Yang G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2015. Vol. 115,

- № 11. P. 4893–4962.
290. Tang N., Zhao X., Jiang Z., and Li C. Oxidation of dibenzothiophene using oxygen and a vanadophosphate catalyst for ultra-deep desulfurization of diesels // *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 35, № 9. P. 1433–1437.
291. Jiang W., Xiao J., Dong L., Wang C., Li H., Luo Y., Zhu W., and Li H. Polyoxometalate-Based Poly(ionic liquid) as a Precursor for Superhydrophobic Magnetic Carbon Composite Catalysts toward Aerobic Oxidative Desulfurization // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. American Chemical Society, 2019. Vol. 7, № 18. P. 15755–15761.
292. Li S.W., Li J.R., Gao Y., Liang L.L., Zhang R.L., and Zhao J. Metal modified heteropolyacid incorporated into porous materials for a highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // *Fuel*. 2017. Vol. 197. P. 551–561.
293. Punniyamurthy T., Velusamy S., and Iqbal J. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2005. Vol. 105, № 6. P. 2329–2364.
294. Jiang C., Wang J., Wang S., Guan H., Wang X., and Huo M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 106, № 3. P. 343–349.
295. Tang N., Jiang Z., and Li C. Oxidation of refractory sulfur-containing compounds with molecular oxygen catalyzed by vanadoperiodate // *Green Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 17, № 2. P. 817–820.
296. Shi M., Zhang D., Yu X., Li Y., Wang X., and Yang W. Deep oxidative desulfurization catalyzed by $(\text{NH}_4)_5\text{H}_6\text{PV}_8\text{Mo}_4\text{O}_{40}$ using molecular oxygen as an oxidant // *Fuel Processing Technology*. 2017. Vol. 160. P. 136–142.
297. Li S.W., Gao R.M., Zhang R.L., and Zhao J. Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // *Fuel*. 2016. Vol. 184. P. 18–

- 27.
298. Yu X., Shi M., Yan S., Wang H., Wang X., and Yang W. Designation of choline functionalized polyoxometalates as highly active catalysts in aerobic desulfurization on a combined oxidation and extraction procedure // *Fuel*. 2017. Vol. 207. P. 13–21.
299. Javadli R. and de Klerk A. Desulfurization of heavy oil // *Applied Petrochemical Research*. 2012. Vol. 1, № 1. P. 3–19.
300. Zhou X., Gai H., Wang J., Zhang S., Yang J., and Zhang S. Oxidation of Benzothiophenes Using Tert-amyl Hydroperoxide // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2009. Vol. 17, № 2. P. 189–194.
301. Li J., Yang Z., Li S., Jin Q., and Zhao J. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020. Vol. 82. P. 1–16.
302. Taghizadeh M., Mehrvarz E., and Taghipour A. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review. 2020. Vol. 36, № 7. P. 831–858.
303. Mendiratta S. and Ali A. Recent Advances in Functionalized Mesoporous Silica Frameworks for Efficient Desulfurization of Fuels. // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 6. P. 1116.
304. Vazylyev M., Sloboda-Rozner D., Haimov A., Maayan G., and Neumann R. Strategies for oxidation catalyzed by polyoxometalates at the interface of homogeneous and heterogeneous catalysis // *Topics in Catalysis*. 2005. Vol. 34, № 1. P. 93–99.
305. Nemati Kharat A., Moosavikia S., Tamaddoni Jahromi B., and Badiei A. Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over vanadium substituted Keggin anion supported on amine functionalized SBA-15 // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. Vol. 348, № 1. P. 14–19.
306. Zhao H., Yu N., Ding Y., Tan R., Liu C., Yin D., Qiu H., and Yin D. Task-specific basic ionic liquid immobilized on mesoporous silicas: Efficient and reusable catalysts for Knoevenagel condensation in aqueous media //

- Microporous and Mesoporous Materials. 2010. Vol. 136, № 1. P. 10–17.
307. Mizuno N., Kamata K., and Yamaguchi K. Liquid-Phase Selective Oxidation by Multimetallic Active Sites of Polyoxometalate-Based Molecular Catalysts/ed. Ikariya T., Shibasaki M. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. P. 127–160.
308. Bordoloi A. and Halligudi S.B. Studies in structural characterization and correlation with the catalytic activity of an efficient and stable $WO_x/SBA-15$ nanocomposite catalyst // *Journal of Catalysis*. 2008. Vol. 257, № 2. P. 283–290.
309. Kim H., Jung J.C., Yeom S.H., Lee K.-Y., Yi J., and Song I.K. Immobilization of a heteropolyacid catalyst on the aminopropyl-functionalized mesostructured cellular foam (MCF) silica // *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 42, № 12. P. 2132–2142.
310. Singh S., Kumar R., Setiabudi H.D., Nanda S., and Vo D.V.N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review // *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 559. P. 57–74.
311. Yan X., Lei J., Liu D., Guo L., and Wu Y. Oxidation reactivities of organic sulfur compounds in fuel oil using immobilized heteropoly acid as catalyst // *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2007. Vol. 22, № 2. P. 320–324.
312. Qiao Y. and Hou Z. Polyoxometalate-Based Solid and Liquid Salts for Catalysis // *Current Organic Chemistry*. 2009. Vol. 13, № 13. P. 1347–1365.
313. Zhang M., Li M., Chen Q., Zhu W., Li H., Yin S., Li Y., and Li H. One-pot synthesis of ordered mesoporous silica encapsulated polyoxometalate-based ionic liquids induced efficient desulfurization of organosulfur in fuel // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 93. P. 76048–76056.
314. Chen X., Zhang M., Wei Y., Li H., Liu J., Zhang Q., Zhu W., and Li H. Ionic liquid-supported 3DOM silica for efficient heterogeneous oxidative

- desulfurization // *Inorganic Chemistry Frontiers*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 5, № 10. P. 2478–2485.
315. Bordoloi A., Sahoo S., Lefebvre F., and Halligudi S.B. Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalyst for the selective oxidation of alcohols // *Journal of Catalysis*. 2008. Vol. 259, № 2. P. 232–239.
316. Martin C., Lamonier C., Fournier M., Mentré O., Harlé V., Guillaume D., and Payen E. Preparation and Characterization of 6-Molybdocobaltate and 6-Molybdoaluminate Cobalt Salts. Evidence of a New Heteropolymolybdate Structure // *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society, 2004. Vol. 43, № 15. P. 4636–4644.
317. Li S.W., Li J.R., Jin Q.P., Yang Z., Zhang R.L., Gao R.M., and Zhao J. Preparation of mesoporous Cs-POM@MOF-199@MCM-41 under two different synthetic methods for a highly oxidesulfurization of dibenzothiophene // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 337. P. 208–216.
318. Bai A., Wu C., Liu X., Lv H., Xu X., Cao Y., Shang W., Hu L., and Liu Y. Development of a tin oxide carrier with mesoporous structure for improving the dissolution rate and oral relative bioavailability of fenofibrate. // *Drug design, development and therapy*. 2018. Vol. 12. P. 2129–2138.
319. Gao D., Duan A., Zhang X., Chi K., Zhao Z., Li J., Qin Y., Wang X., and Xu C. Self-assembly of monodispersed hierarchically porous Beta-SBA-15 with different morphologies and its hydro-upgrading performances for FCC gasoline // *Journal of Materials Chemistry A*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 32. P. 16501–16512.
320. Lin C., Tao K., Yu H., Hua D., and Zhou S. Enhanced catalytic performance of molybdenum-doped mesoporous SBA-15 for metathesis of 1-butene and ethene to propene // *Catalysis Science & Technology*. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 11. P. 4010–4019.
321. Petitto S.C., Marsh E.M., Carson G.A., and Langell M.A. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(100), Co₃O₄(110) and Co₃O₄(111) with

- oxygen and water // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. Vol. 281, № 1. P. 49–58.
322. Li S.W., Wang W., and Zhao J.S. The quantity and type of ILs needed to form magnetic-heteropolyacid mesoporous catalysts and their highly performance for DBT removal // *Sustainable Energy & Fuels*. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 4, № 5. P. 2422–2437.
323. Demir E., Mirzaev M.N., Tugril A.B., Abdurakhimov B.A., and Karaaslan S.İ. An experimental study on microstructure of tungsten alloys // *Surface Review and Letters*. World Scientific Publishing Co., 2019. Vol. 27, № 07. P. 1950169.
324. Toth L.E. *Transition Metal Carbides and Nitrides* // Academic Press. New York 1972. Ch.1. P.1-26.
325. Levy R.B. and Boudart M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis // *Science*. American Association for the Advancement of Science, 1973. Vol. 181, № 4099. P. 547–549.
326. Rahsepar M., Pakshir M., Nikolaev P., Safavi A., Palanisamy K., and Kim H. Tungsten carbide on directly grown multiwalled carbon nanotube as a co-catalyst for methanol oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 127. P. 265–272.
327. Yang X.G. and Wang C.Y. Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells // *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, 2005. Vol. 86, № 22. P. 224104.
328. McIntyre D.R., Burstein G.T., and Vossen A. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide // *Journal of Power Sources*. 2002. Vol. 107, № 1. P. 67–73.
329. Brady C.D.A., Rees E.J., and Burstein G.T. Electrocatalysis by nanocrystalline tungsten carbides and the effects of codeposited silver // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 179, № 1. P. 17–26.
330. He C., Tao J., Ke Y., and Qiu Y. Graphene-supported small tungsten carbide nanocrystals promoting a Pd catalyst towards formic acid oxidation // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 82. P. 66695–

66703.

331. Joo J.B., Kim J.S., Kim P., and Yi J. Simple preparation of tungsten carbide supported on carbon for use as a catalyst support in a methanol electro-oxidation // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62, № 20. P. 3497–3499.
332. Chen P., Qin M., Chen Z., Jia B., and Qu X. Solution combustion synthesis of nanosized WO_x: characterization, mechanism and excellent photocatalytic properties // *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 86. P. 83101–83109.
333. Ma Y.R., Lin C.M., Yeh C.L., and Huang R.T. Synthesis and characterization of one-dimensional WO₂ nanorods // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. American Institute of Physics, 2005. Vol. 23, № 5. P. 2141–2145.
334. Lu J.L., Li Z.H., Jiang S.P., Shen P.K., and Li L. Nanostructured tungsten carbide/carbon composites synthesized by a microwave heating method as supports of platinum catalysts for methanol oxidation // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 202. P. 56–62.
335. Yang B., Wang X.P., Zhang H.X., Wang Z.B., and Feng P.X. Effect of substrate temperature variation on nanostructured WC films prepared using HFCVD technique // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. P. 1547–1550.
336. Szymańska-Kolasa A., Lewandowski M., Sayag C., and Djéga-Mariadassou G. Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Catalysis Today*. 2007. Vol. 119, № 1. P. 7–12.
337. Won H., Nersisyan H., and Won C. Combustion Synthesis of Nano-Sized Tungsten Carbide Powder and Effects of Sodium Halides // *Journal of Nanoparticle Research*. 2010. Vol. 12. P. 493–500.
338. Vijayalakshmi R., Jayachandran M., and Sanjeeviraja C. Structural, electrochromic and FT-IR studies on electrodeposited tungsten trioxide films // *Current Applied Physics*. 2003. Vol. 3, № 2. P. 171–175.

339. Debalina B., Kamaraj M., Murthy B.S., Chakravarthi S.R., and Sarathi R. Generation and characterization of nano-tungsten carbide particles by wire explosion process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 496, № 1. P. 122–128.
340. Hoffmann P., Galindo H., Zambrano G., Rincón C., and Prieto P. FTIR studies of tungsten carbide in bulk material and thin film samples // *Materials Characterization*. 2003. Vol. 50, № 4. P. 255–259.
341. Nayak B.B., Dash T., and Pradhan S. Spectroscopic evaluation of tungsten carbide-titanium carbide composite prepared by arc plasma melting // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2020. Vol. 245. P. 146993.
342. Singh B., Smith S.J., Jensen D.S., Jones H.F., Dadson A.E., Farnsworth P.B., Vanfleet R., Farrer J.K., and Linford M.R. Multi-instrument characterization of five nanodiamond samples: a thorough example of nanomaterial characterization // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 408, № 4. P. 1107–1124.
343. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., and Bomben K.D. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. 1992.
344. Wagner C.D., Naumkin A. V, Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., and Rumble C.J. *NIST X-ray photoelectron spectroscopy database: NIST standard reference database 20, Version 3.5*. 2003.
345. Luthin J. and Linsmeier C. Influence of oxygen on the carbide formation on tungsten // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 290–293. P. 121–125.
346. Chen L., Yi D., Wang B., Liu H., and Wu C. Mechanism of the early stages of oxidation of WC–Co cemented carbides // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 103. P. 75–87.
347. Guozuan X., Liu R., Qiumin Y., Chenghui Y., Guohui H., and Xiang X. Preparation and characterization of Cr-doped tungsten oxide by liquid-liquid doping precursor // *Materials Research Express*. IOP Publishing, 2021. Vol. 8, № 1. P. 16509.
348. Nakazawa M. and Okamoto H. Surface composition of prepared tungsten

- carbide and its catalytic activity // *Applied Surface Science*. 1985. Vol. 24, № 1. P. 75–86.
349. Rodríguez Ripoll M., Totolin V., Gabler C., Bernardi J., and Minami I. Diallyl disulphide as natural organosulphur friction modifier via the in-situ tribochemical formation of tungsten disulphide // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 428. P. 659–668.
350. Fenoglio I., Tomatis M., Lison D., Muller J., Fonseca A., Nagy J.B., and Fubini B. Reactivity of carbon nanotubes: Free radical generation or scavenging activity? // *Free Radical Biology and Medicine*. 2006. Vol. 40, № 7. P. 1227–1233.
351. Irani M., Fan M., Ismail H., Tuwati A., Dutcher B., and Russell A.G. Modified nanosepiolite as an inexpensive support of tetraethylenepentamine for CO₂ sorption // *Nano Energy*. 2015. Vol. 11. P. 235–246.
352. Li X., Gu Y., Chu H., Ye G., Zhou W., Xu W., and Sun Y. MFM-300(V) as an active heterogeneous catalyst for deep desulfurization of fuel oil by aerobic oxidation // *Applied Catalysis A: General*. 2019. Vol. 584. P. 117152.
353. Akopyan A. V, Eseva E.A., Arzyaeva N. V, Talanova M.Y., and Polikarpova P.D. Oxidative Desulfurization of Straight-Run Naphtha Fraction Using Heterogeneous Catalysts with Two Types of Active Sites // *Petroleum Chemistry*. 2022. Vol. 62, № 1. P. 94–100.
354. Kumar S., Srivastava V.C., and Nanoti S.M. Extractive Desulfurization of Gas Oils: A Perspective Review for Use in Petroleum Refineries // *Separation & Purification Reviews*. Taylor & Francis, 2017. Vol. 46, № 4. P. 319–347.
355. Akopyan A. V, Polikarpova P.D., Plotnikov D.A., Eseva E.A., Tarakanova A. V, Anisimov A. V, and Karakhanov E.A. Desulfurization of Light Distillates by Oxidation and Rectification of Gas Condensate // *Petroleum Chemistry*. 2019. Vol. 59, № 6. P. 608–614.
356. Ma X., Sun L., and Song C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications // *Catalysis Today*. 2002. Vol. 77, № 1. P. 107–

357. Ali M.F., Al-Malki A., El-Ali B., Martinie G., and Siddiqui M.N. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques // *Fuel*. 2006. Vol. 85, № 10. P. 1354–1363.
358. Braun U., Knoll U., Schartel B., Hoffmann T., Pospiech D., Artner J., Ciesielski M., Döring M., Perez-Graterol R., Sandler J. and Altstädt V. Novel Phosphorus-Containing Poly(ether sulfone)s and Their Blends with an Epoxy Resin: Thermal Decomposition and Fire Retardancy // *Macromolecular Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Vol. 207, № 16. P. 1501–1514.
359. Akopyan A. V, Domashkin A.A., Polikarpova P.D., Tarakanova A. V, Anisimov A. V, and Karakhanov E.A. Peroxide-Assisted Oxidative Desulfurization of Nonhydrotreated Vacuum Gas Oil // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 52, № 5. P. 894–897.
360. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Bondarenko G., Konstantinov I., Kulichikhin V., and Malkin A. Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2016. Vol. 147. P. 211–217.
361. Rafiee E., Sahraei S., and Moradi G.R. Extractive oxidative desulfurization of model oil/crude oil using KSF montmorillonite-supported 12-tungstophosphoric acid // *Petroleum Science*. 2016. Vol. 13, № 4. P. 760–769.
362. Haruna S. Comparative Studies on Reduction of Sulphur Content of Heavy Crude Oil Using $\text{KMnO}_4+\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ and $\text{KMnO}_4+\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ Via Oxidative Desulphurization (ODS) // *American Journal of Applied Chemistry*. 2018. Vol. 6. P. 15-24.
363. Fedorov R.A., Akopyan A. V, Balakin I.S., Anisimov A. V, and Karakhanov E.A. Effect of Oxidative Treatment on the Physicochemical Properties of Crude Oils // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2019. Vol. 74, № 4. P. 198–203.
364. Akopyan A. V, Fedorov R.A., Anisimov A. V, Eseva E.A., and Karakhanov

- E.A. Peroxide Oxidative Desulfurization of Crude Petroleum // *Petroleum Chemistry*. 2017. Vol. 57, № 12. P. 1132–1136.
365. Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Анисимов А.В. и Караханов Э.А. Патент РФ: Способ получения концентратов сульфоксидов и сульфонов нефтяного происхождения: №. 2711550. 2020.
366. Kim M.J., Kim H., Jeong K.-E., Jeong S.-Y., Park Y.K., and Jeon J.-K. Catalytic decomposition of dibenzothiophene sulfones over layered double hydroxide catalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010. Vol. 16, № 4. P. 539–545.
367. LaCount R.B. and Friedman S. Oxidation of dibenzothiophene and reaction of dibenzothiophene 5,5-dioxide with aqueous alkali // *The Journal of Organic Chemistry*. American Chemical Society, 1977. Vol. 42, № 16. P. 2751–2754.
368. Sundararaman R. and Song C. Catalytic decomposition of benzothiophenic and dibenzothiophenic sulfones over MgO-based catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. Vol. 148–149. P. 80–90.
369. Park Y.K., Kim S.Y., Kim H.J., Jung K.Y., Jeong K.E., Jeong S.Y., and Jeon J.K. Removal of sulfur dioxide from dibenzothiophene sulfone over Mg-based oxide catalysts prepared by spray pyrolysis // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2010. Vol. 27, № 2. P. 459–464.
370. Sundararaman R. and Song C. Oxidative Desulfurization of Crude Oil Incorporating Sulfone Decomposition by Alkaline Earth Metal Oxides // *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2013. Vol. 27, № 11. P. 6372–6376.
371. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., and Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. 1992. Vol. 359, № 6397. P. 710–712.
372. Nanoti A., Dasgupta S., Goswami A.N., Nautiyal B.R., Rao T.V., Sain B., Sharma Y.K., Nanoti S.M., Garg M.O. and Gupta P. Mesoporous silica as selective sorbents for removal of sulfones from oxidized diesel fuel // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 124, № 1. P. 94–99.

373. Huber S. and Knözinger H. Adsorption of CH-acids on magnesia: An FTIR-spectroscopic study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999. Vol. 141, № 1. P. 117–127.
374. Tamura M., Shimizu K., and Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 433–434. P. 135–145.
375. Bordiga S., Lamberti C., Bonino F., Travert A., and Thibault-Starzyk F. Probing zeolites by vibrational spectroscopies // *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 20. P. 7262–7341.
376. Efremenko E.N. and Tatarinova N.Y. The effect of long-term preservation of bacterial cells immobilized in poly(vinyl alcohol) cryogel on their viability and biosynthesis of target metabolites // *Microbiology*. 2007. Vol. 76, № 3. P. 336–341.
377. Efremenko E.N., Azizov R.E., Raeva A.A., Abbasov V.M., and Varfolomeyev S.D. An approach to the rapid control of oil spill bioremediation by bioluminescent method of intracellular ATP determination // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2005. Vol. 56, № 2. P. 94–100.
378. Ефременко Е., Андрюшина В. и Балабанова Т. Иммуобилизованные клетки: биокатализаторы и процессы. РИОР Москва, 2018. 500 с.
379. Маслова О.В., Сенько О.В. и Степанов Н.А. Использование гидролизатов различных сельскохозяйственных отходов в качестве субстратов для культивирования микроорганизмов с целью получения различных целевых продуктов. Под общ. ред. акад. РАН И.Ф. Горлова. Издательство Волгоградского института управления - филиала РАНХиГС Волгоград, 2018. 417–421 с.