

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Гуль Олеся Олеговна

**Окислительное обессеривание пероксидом водорода углеводородных
фракций в присутствии мезопористых биметаллических гетерогенных
катализаторов**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научные
руководители:**

Анисимов Александр Владимирович
доктор химических наук, профессор
Домашкина Полина Димитровна
кандидат химических наук

**Официальные
оппоненты:**

Касаикина Ольга Тарасовна

доктор химических наук, профессор

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Отдел динамики химических и биологических процессов, и.о. заведующего лабораторией жидкофазного окисления

Тонконогов Борис Петрович

доктор химических наук, профессор

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», факультет химической технологии и экологии, декан факультета, заведующий кафедрой химии и технологии смазочных материалов и химмотологии

Дементьев Константин Игоревич

кандидат химических наук

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Лаборатория №2 Химии нефти и нефтехимического синтеза, заведующий сектором № 6 «Химии и технологии каталитического крекинга»

Защита состоится « 11 » апреля 2025 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3334>

Автореферат разослан « » марта 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук



Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Мировой спрос на энергетические ресурсы, особенно на углеводородное сырье, растет, что оказывает давление на нефтеперерабатывающую отрасль, которая сталкивается с необходимостью вовлечения в переработку нефтей с повышенным содержанием серы и, как следствие, ужесточением экологических норм. Рост потребления углеводородного топлива и других источников энергии усугубляет экологические проблемы, так как приводит к увеличению выбросов CO_2 , SO_x , NO_x , твердых частиц и других загрязняющих веществ, оказывающих вредное воздействие на окружающую среду. Существуют различные методы обессеривания углеводородного сырья с использованием водорода и без него. Гидроочистка – самый распространенный метод, требующий жестких условий (высокие температура и давление), больших капиталовложений и приводящий к нежелательным побочным реакциям. Существуют и другие способы удаления серосодержащих соединений, не предполагающие использования водорода: окислительное обессеривание, биодесульфуризация, экстракционное обессеривание и адсорбционное обессеривание. По сравнению с остальными методами, окислительное обессеривание признается наиболее перспективным благодаря мягким условиям реакций, доступным окислителям, и простоте процесса. Окислительное обессеривание — это двухстадийный процесс удаления серы из углеводородного сырья, в котором сначала сульфидная сера в сырье окисляется до сульфонов действием окислителя в присутствии катализатора. Затем окисленные соединения серы отделяются от углеводородной фракции методами адсорбции или экстракции, используя различия в свойствах сульфонов и углеводородных компонентов, таких как температура кипения и полярность. Реакции окислительного обессеривания с участием органических растворителей, как правило, являются гетерогенными, то есть в реакционной смеси присутствуют две или более фаз, не смешивающихся друг с другом. Одна из фаз – органическая – образуется при растворении модельных соединений серы в неполярном растворителе, таком как гексан, гептан или толуол. Такие растворы обычно называют модельным топливом или модельным раствором серы. Другая фаза – водная – содержит окислитель и гомогенный катализатор. Известно, что гетерогенные катализаторы с использованием носителей обладают большей активностью, чем гомогенные катализаторы. В качестве носителя активной фазы могут быть использованы Al_2O_3 , SiO_2 , мезопористые силикаты, цеолиты, SBA. В качестве активной фазы могут быть использованы оксиды металлов, полиоксометаллаты (ПОМ), ионные жидкости. Сравнения действия катализаторов, основанных на моно- и биметаллических молибденовых оксидах показали, что добавки второго металла значительно повышают селективность катализаторов и в оптимальных условиях достигается практически полное удаление сернистых соединений и более 90% серы из коммерческих и промышленных образцов. Таким образом, биметаллические оксиды в составе активной фазы оказываются более предпочтительными для создания эффективных катализаторов окислительного обессеривания по сравнению с монометаллическими.

Степень разработанности темы исследования

В литературных источниках подробно рассматривается использование монометаллических катализаторов для окислительных реакций, а также влияние отдельных металлов на процесс окисления сернистых соединений. Тем не менее, синергетический эффект, возникающий при взаимодействии двух металлов, остается недостаточно изученным в этом процессе. В частности, ранее не было исследовано влияние переходных металлов - молибдена и вольфрама - в сочетании с алюминием на окисление дибензотиофена (ДБТ) и его производных в составе модельных смесей, а

также дизельной фракции. В ходе настоящей работы были синтезированы молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 методом одностадийной соконденсации. Эти катализаторы обладают структурными характеристиками, схожими с таковыми для катализаторов, полученных традиционным методом пропитки, и проявляют высокую активность и стабильность в окислительном обессеривании модельных смесей, содержащих ДБТ, с использованием в качестве окислителя пероксида водорода. В результате была достигнута полная конверсия ДБТ в смеси за 5 мин, что является значимым результатом, так как ранее подобные монометаллические катализаторы в этих условиях не позволяли достичь такого результата. Синтезированы биметаллические катализаторы FeMo/SBA-15 с различными концентрациями железа, которые продемонстрировали высокую эффективность в процессе окислительного обессеривания дибензотиофена (ДБТ). Определено оптимальное содержание железа (0,05 мас.%), которое позволяет снизить расход окислителя, сохраняя при этом каталитическую активность. Также в работе впервые исследовано влияние совместного присутствия алюминия и вольфрама на активность катализаторов в реакции окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих ДБТ, оптимизированы условия окислительного обессеривания модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы, близким к реальной дизельной фракции.

Цель настоящей работы – разработка биметаллических гетерогенных катализаторов, предназначенных для эффективного окислительного обессеривания углеводородных смесей, содержащих сернистые соединения нефтяного происхождения. Также в рамках исследования предусмотрено проведение комплексного анализа и подбора оптимальных условий, способствующих максимальному снижению содержания сернистых соединений, как в модельных смесях, так и в реальных углеводородных фракциях.

В рамках работы были поставлены следующие **задачи**:

- Разработать молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 с использованием методов соконденсации и пропитки, а также провести комплексное исследование их активности в процессе окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих органические соединения серы нефтяного происхождения, такие как дибензотиофен и его производные.

- Разработать вольфрамсодержащие катализаторы на основе SBA-15 методом пропитки и исследовать активность в процессе окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих органические соединения серы нефтяного происхождения, такие как дибензотиофен и его производные.

- Изучить возможный синергетический эффект от сочетания оксидов различных металлов с оксидами вольфрама и молибдена в мезопористых катализаторах при окислении дибензотиофена (ДБТ). Определить оптимальный состав катализатора и условия реакции, а также оценить, как добавление второго металла в катализатор влияет на расход окислителя без снижения конверсии серосодержащего соединения.

- Разработать биметаллические катализаторы, содержащие металлическую и кислотную функции, и изучить совместное влияние оксидов переходного металла и алюминия на процесс окислительного обессеривания модельных смесей и реальных нефтяных фракций.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – моно- и биметаллические гетерогенные катализаторы, используемые в процессе окислительного обессеривания углеводородных смесей, содержащих сернистые соединения нефтяного происхождения. Предмет исследования – изучение влияния состава катализатора и способа его приготовления на процесс окислительного обессеривания модельных смесей и реальных углеводородных фракций, исследование синергетического эффекта двух

металлов в составе биметаллического катализатора, а также влияния кислотной компоненты.

Методология и методы исследования

Для получения и интерпретации результатов исследования использовался комплекс современных физико-химических методов исследования. Состав и структура синтезированных в работе биметаллических каталитических систем были изучены с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с элементным картированием, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Продукты каталитического окислительного обессеривания модельной смеси и реального топлива анализировали методом газовой хроматографии, а определение остаточного содержания серы в углеводородных фракциях осуществляли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

Научная новизна

Впервые показано, что молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15, синтезированные методом одностадийной соконденсации, обладают структурными характеристиками, аналогичными катализаторам, полученным традиционным методом пропитки по влагоемкости, и демонстрируют высокую активность и стабильность в реакции окислительного обессеривания модельных смесей на основе ДБТ пероксидом водорода.

Впервые синтезированы биметаллические катализаторы FeMo/SBA-15 с варьируемым содержанием железа, продемонстрировавшие высокую эффективность в процессе окислительного обессеривания пероксидом водорода модельных смесей, содержащих ДБТ. Установлено оптимальное содержание железа (0,05 мас.%), обеспечивающее снижение расхода окислителя без потери каталитической активности.

Увеличение содержания алюминия в носителе Al-SBA-15 значительно повышает конверсию ДБТ в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов благодаря активизации кислотных центров, что представляет собой новое направление в оптимизации состава катализаторов. В ходе исследования было впервые установлено оптимальное соотношение вольфрама и алюминия в составе катализатора, которое обеспечивает высокую эффективность окисления, как модельных смесей, так и реальной дизельной фракции, что может существенно улучшить процессы обессеривания в нефтехимической промышленности.

Впервые определены оптимальные условия окислительного обессеривания прягонной негидроочищенной дизельной фракции с использованием катализатора W/Al-SBA-15 и пероксида водорода.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в разработке новых составов биметаллических катализаторов, исследовании влияния метода синтеза на формирование активной фазы и структуры катализатора, установлении взаимосвязи между составом, структурой катализаторов и их активностью в реакциях окислительного обессеривания сернистых соединений. Разработанные катализаторы продемонстрировали высокую эффективность в удалении сернистых соединений из модельных смесей и реальных нефтяных фракций с использованием экологически безопасного окислителя пероксида водорода. Оптимизация расхода пероксида водорода не только способствует повышению экономической эффективности процесса, но и делает его более

безопасным. Проведенные исследования создают основу для внедрения разработанных технологий в промышленность, что, в свою очередь, позволит производить топливо, соответствующее строгим экологическим стандартам.

Положения, выносимые на защиту:

- Метод одностадийной соконденсации позволяет получать высокоэффективные молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 для окислительного обессеривания пероксидом водорода модельных смесей, содержащих сернистые соединения.
- Разработка новых высокоэффективных биметаллических катализаторов FeMo/SBA-15 приводит к улучшению процесса окислительного обессеривания ДБТ, при этом введение железа в состав катализатора значительно снижает расход пероксида водорода без потери каталитической активности.
- Содержание алюминия в носителе Al-SBA-15 влияет на активность вольфрамсодержащих катализаторов в реакции окислительного обессеривания ДБТ, при этом наличие кислотных центров, образованных алюминием, способствует повышению конверсии ДБТ.
- Процесс окислительного обессеривания прямогонной негидроочищенной дизельной фракции с использованием катализатора W/Al-SBA-15 и пероксида водорода демонстрирует высокую эффективность, что подтверждает перспективность применения разработанных катализаторов для глубокого обессеривания реального топливного сырья.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в активном участии на всех этапах выполнения диссертационной работы, включая сбор и анализ литературных данных по теме исследования, а также синтез и изучение активности мезопористых биметаллических катализаторов в процессе окислительного обессеривания сернистых соединений. Автор провела анализ, обработку, интерпретацию и оформление экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов. Совместно с научными руководителями автор оценила активность, селективность и стабильность синтезированных катализаторов при окислительном обессеривании модельных смесей, основанных на сернистых соединениях, а также реальных нефтяных фракций. В ходе работы, была выявлена взаимосвязь между составом, структурой катализаторов и их каталитическими свойствами. Были подготовлены публикации в научных журналах и доклады на научных конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационного исследования, вклад автора, Гуль О.О., является основополагающим.

Публикации

Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index", международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия, а также в тезисах 7 докладов, представленных на Российских и Международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2020», Москва, 20 ноября 2020; XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2022», МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 11-22 апреля 2022; XXX Международная научная

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 10-21 апреля 2023; X Международная (XVIII Всероссийская) научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия», Москва, 29 июня 2023; XII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (MCR-XII), Владимир, 17-28 июня 2024; XI Международная (XIX Всероссийская) научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия», Москва, 27 июня 2024.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 39 рисунков, 1 схему и 14 таблиц. Список литературы включает 180 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

Обзор литературы посвящен исследованию современных подходов к окислительному обессериванию углеводородных фракций с использованием биметаллических гетерогенных катализаторов на основе мезопористых материалов. Рассмотрены основные преимущества биметаллических систем относительно монометаллических. В обзоре рассматриваются основные принципы гетерогенного катализа, механизмы действия биметаллических катализаторов и их влияние на активность и селективность реакций, особое внимание уделяется свойствам мезопористых материалов и их роли в повышении эффективности каталитических процессов. Обзор включает анализ существующих методов окислительного обессеривания, а также экологические аспекты, связанные с необходимостью снижения содержания серы в топливе для соответствия современным экологическим стандартам.

Экспериментальная часть содержит данные об использованных в работе реагентах, методиках синтеза катализаторов и проведения каталитических экспериментов, анализа их результатов, а также использованных в работе физико-химических методах анализа катализаторов и приборов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе на первом этапе исследования был осуществлен синтез и проведено сравнение активности монометаллических катализаторов, содержащих оксид молибдена, нанесенный на мезопористый носитель SBA-15, синтезированных двумя методами: пропитки по влагеомкости и соконденсации. После определения оптимального метода нанесения соединения металла на носитель был проведен подбор второго металла для получения биметаллического катализатора. Все синтезированные катализаторы были исследованы в процессе окислительного обессеривания модельных смесей, содержащих органические соединения серы, такие как ДБТ и его производные. Наиболее эффективные катализаторы были исследованы в процессе окислительного обессеривания реальных компонентов топлив – бензиновой и дизельной фракций.

Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа Mo-SBA-15 и Mo/SBA-15

Катализаторы, полученные методом пропитки, обозначены в работе как X%Mo/SBA-15; катализаторы полученные методом соконденсации как X%Mo-SBA-15. X-массовая доля молибдена.

Физико-химические характеристики катализаторов Mo-SBA-15 и Mo/SBA-15

Анализ текстурных характеристик синтезированных катализаторов и носителей показал, что при использовании метода пропитки не происходит существенного изменения пористой структуры SBA-15. Как носитель, так и катализаторы, по данным метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, изотермы относятся к IV типу с петлей гистерезиса, соответствующему мезопористым материалам (рис. 1). Катализаторы, полученные путем соконденсации, напротив, показали изменение формы и ширины петли гистерезиса при увеличении содержания молибдена, что свидетельствует об искажении структуры пор.

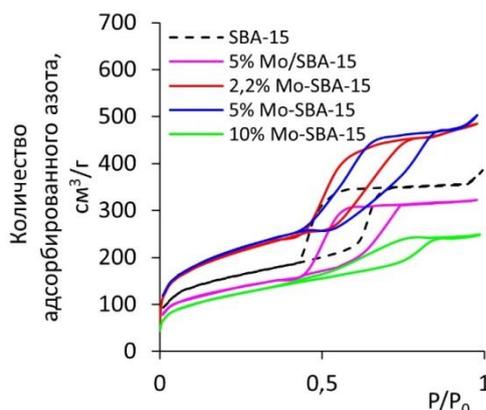


Рисунок 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных катализаторов и носителя (катализатор, полученный методом пропитки, на рисунке обозначен пунктиром)

Пропитка носителя оксидом молибдена приводит к уменьшению площади поверхности по сравнению с чистым SBA-15 (табл. 1) за счет покрытия мезопористой подложки слоем оксида молибдена, эффективно снижая доступную площадь поверхности. При введении оксида молибдена методом соконденсации текстурные характеристики, такие как площадь поверхности, объем и диаметр пор, остаются на уровне чистого SBA-15. При увеличении количества активной фазы до 10 мас.% площадь поверхности уменьшается до 483 м²/г, что, возможно, связано с экранированием пор SBA-15 оксидом металла.

Таблица 1. Текстурные параметры синтезированных образцов

Катализатор	Количество активной фазы молибдена, мас. %	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г
SBA-15	0	682	0,68
5% Mo/SBA-15	4,91	643	0,65
2,2% Mo-SBA-15	2,18	737	0,71
5% Mo-SBA-15	4,85	715	0,68
10% Mo-SBA-15	10,72	483	0,48

Синтезированные молибденсодержащие катализаторы и носитель SBA-15 были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2а). Уменьшение интенсивности полосы растяжения связей Si–O–H при 1200 см⁻¹ после введения оксида молибдена свидетельствует, что поверхность носителя экранируется, а полосы при 1050 и 805 см⁻¹ соответствуют симметричным и ассиметричным растяжениям связи Si–O–Si.

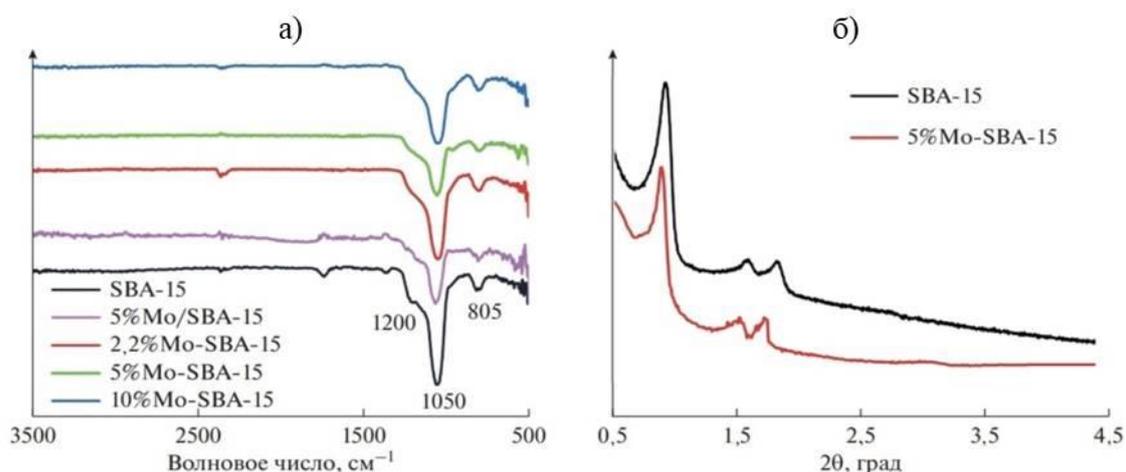


Рисунок 2. ИК-Фурье спектры синтезированных образцов и носителя (а), РФА-спектры 5%Мо-SBA-15 и носителя SBA-15 (б)

Для определения структурных изменений в катализаторе, синтезированного методом соконденсации, по сравнению с чистым SBA-15, был использован метод рентгенофазового анализа (РФА, рис. 2б). На дифрактограмме РФА на низких углах присутствуют рефлексы в области при $1,5^\circ$, характерные для структуры SBA-15 с гексагональной симметрией $P6mm$. Отсутствие четкой фазы оксида молибдена (VI), а также сопоставление полученных дифрактограмм носителя и катализатора свидетельствуют о том, что носитель был успешно модифицирован без изменений в его структуре. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), синтезированных носителя и катализаторов 5%Мо/SBA-15 свидетельствуют о сохранении структуры SBA-15 после модификации оксидами металла (рис. 3).

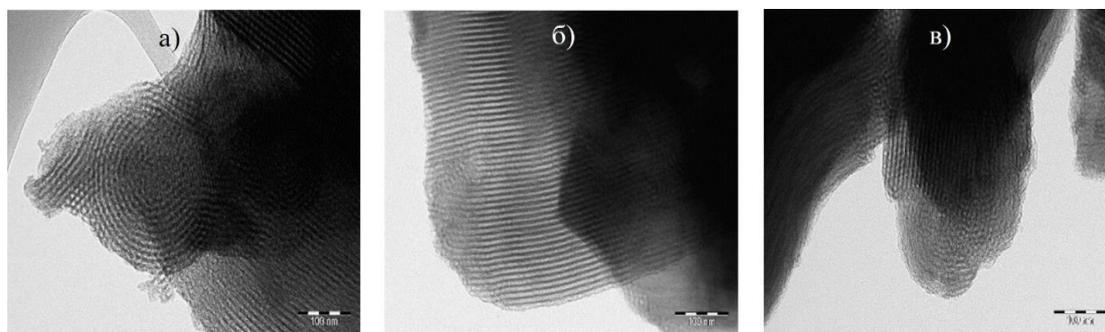


Рисунок 3. Снимки ПЭМ SBA-15 (а), 5%Мо/SBA-15 (б) и 5%Мо-SBA-15 (в)

Окисление модельных углеводородных смесей, содержащих сернистые соединения в присутствии катализаторов типа Мо-SBA-15 и Мо/SBA-15

В качестве объекта исследования были выбраны модельные смеси, представляющие собой раствор ДБТ и/или его производных в додекане, поскольку именно такие ароматические серосодержащие соединения труднее всего удалить из нефтяных фракций методом гидроочистки. На первом этапе синтезированные катализаторы были исследованы в окислении модельной смеси на основе ДБТ в н-додекане с содержанием серы 500 ppm (схема 1).

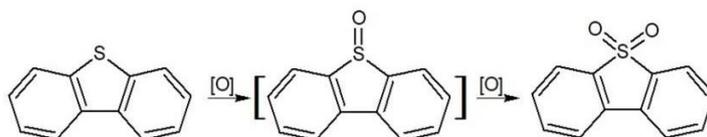


Схема 1. Окисление ДБТ до ДБТ-сульфона

Согласно результатам окисления ДБТ (рис. 4а) катализаторы, полученные методом соконденсации, обладают более высокой каталитической активностью в процессе окисления серосодержащих соединений по сравнению с аналогами, полученными методом пропитки. Содержание металла в количестве 5 мас. % обеспечивает наибольшую конверсию ДБТ, в то время как снижение его количества до 2,2 мас.% оказывается недостаточным для достижения конверсии ДБТ, превышающей 89%. Увеличение содержания металла до 10 мас.% также приводит к снижению конверсии, возможно, из-за высокой скорости разложения пероксида водорода в присутствии избытка молибдена, что препятствует окислению ДБТ.

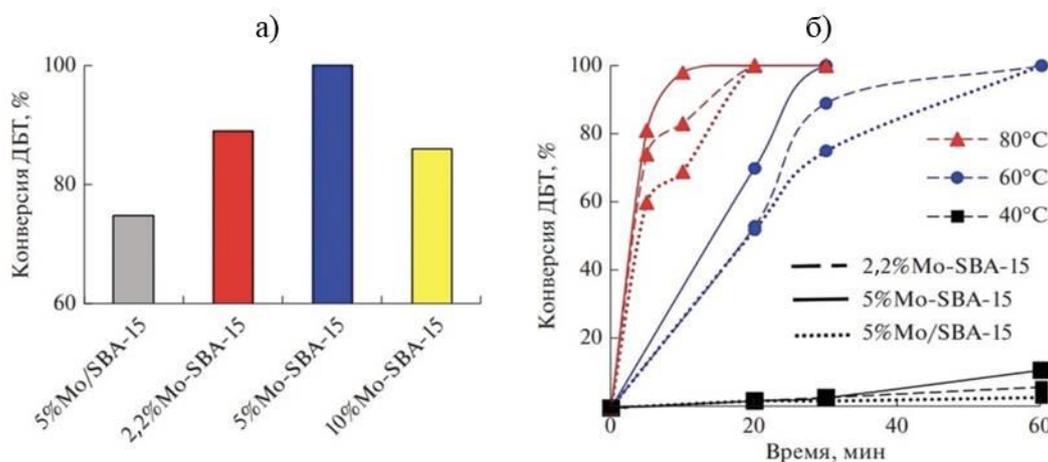


Рисунок 4. Зависимость конверсии ДБТ от метода синтеза катализатора и количества металла (а) температуры и времени реакции (б). Условия окисления: $H_2O_2:S = 6:1$, $T=80^\circ C$, 0,5 мас. % катализатора, 10 мин (а); $H_2O_2:S = 6:1$, 0,5 мас. % катализатора (б)

Повышение температуры от 40 °С до 60 °С за счет возможного увеличения скорости диффузии субстрата к активным центрам увеличивает конверсию ДБТ (рис. 4б) до 100% за 30 мин, при 80 °С полное окисление возможно за 10 минут с 5%Mo-SBA-15. Сравнение результатов для моно- и биметаллических катализаторов, позволяет сделать вывод, что метод синтеза катализатора существенно влияет на процесс окисления, и катализатор, полученный методом соконденсации, наиболее активен. В течение 20 минут при шестикратном избытке пероксида водорода удается достичь полной конверсии ДБТ (рис. 5а), но увеличение количества окислителя до восьмикратного избытка по отношению к сере приводит к снижению конверсии ДБТ. Это связано с гидрофильной природой катализатора: в присутствии значительного количества воды, которая входит в состав реакционной смеси, наблюдается агрегация частиц катализатора, что закрывает доступ к активным центрам. В отсутствие окислителя наблюдается минимальная конверсия ДБТ на уровне 1-3%, в основном за счёт его адсорбции в порах катализатора.

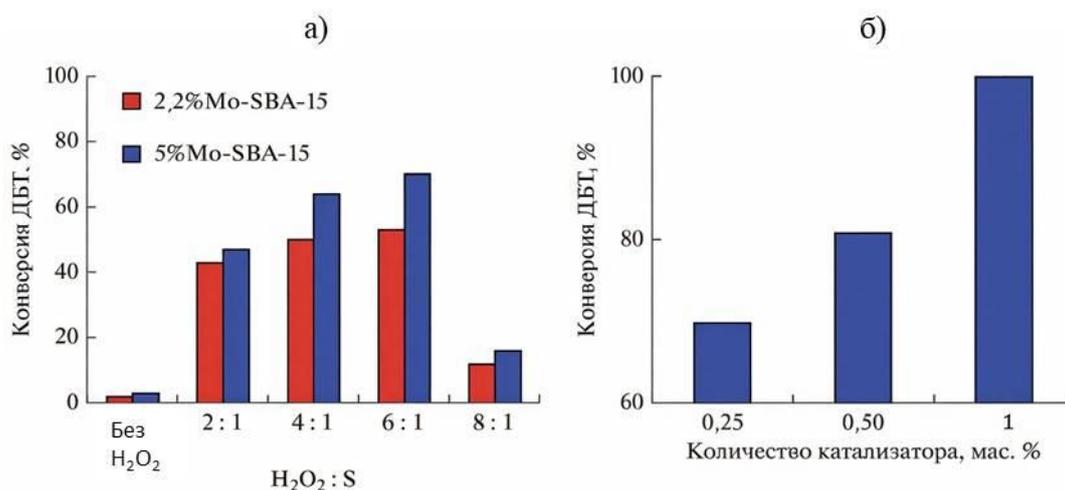


Рисунок 5. Влияние количества окислителя (а) и катализатора 5%Mo-SBA-15(б) на конверсию ДБТ. Условия окисления: $T=60^{\circ}\text{C}$, 0,5 мас.% катализатора, 20 мин (а); $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, $T=80^{\circ}\text{C}$, 5 мин (б)

На рис. 5б представлена прямая зависимость между количеством катализатора и конверсией ДБТ: уменьшение содержания катализатора приводит к снижению конверсии ДБТ из-за малой концентрации пероксидных комплексов, формирующихся на поверхности катализатора в процессе реакции окисления в течение 5 мин. Достижение 100% конверсии ДБТ всего за 5 мин при содержании катализатора 1 мас. % свидетельствует о его высокой активности в процессе окислительного обессеривания модельной углеводородной смеси.

В ряду $\text{MeSPh} > \text{ДБТ} > \text{MeДБТ} > \text{Me}_2\text{ДБТ} > \text{БТ}$ каталитическая активность образцов 2,2%Mo-SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 снижается, что связано с изменением электронной плотности на атоме серы (рис. 6а). Образующиеся в процессе окисления сульфоны способны сорбироваться в порах катализатора, что приводит к его дезактивации. Поэтому катализатор 5%Mo-SBA-15 подвергали регенерации отделением от реакционной смеси с последующим отжигом при 550°C . Катализатор не теряет свою активность в течение 4 циклов (рис.6б).

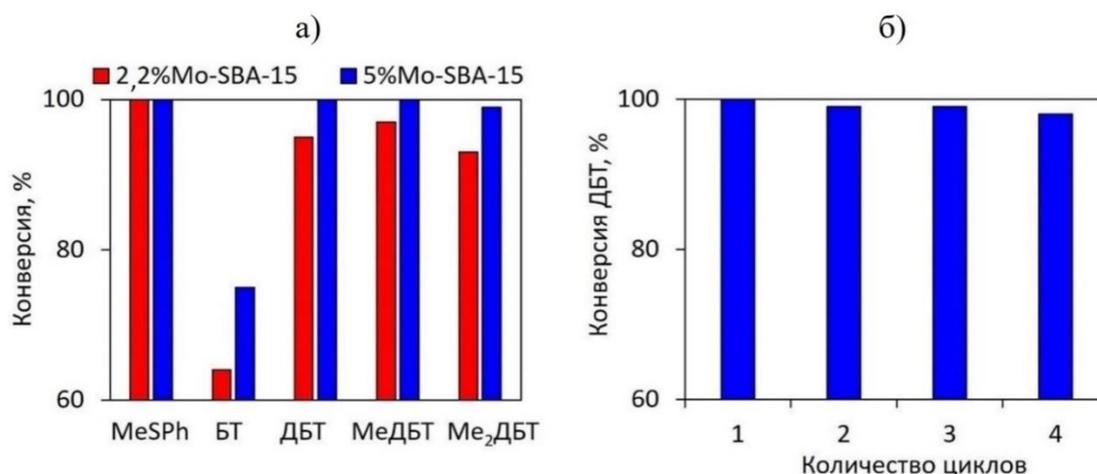


Рисунок 6. Конверсия серосодержащих соединений в присутствии катализаторов 2,2%Mo-SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 (а); стабильность катализатора 5%Mo-SBA-15 в реакции окисления ДБТ в течение нескольких циклов реакции–регенерации (б). Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ (а), $T = 80^{\circ}\text{C}$, 1 мас. % катализатора, 5 мин (а); $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, $T = 80^{\circ}\text{C}$, 0,5 мас. % катализатора, 5 мин (б)

Синтезированный методом соконденсации молибденсодержащий SBA-15, обладает высокой эффективностью в процессе окисления серосодержащих соединений, но у него присутствует проблема вымывания металла из состава катализатора в процессе реакции. Элементный анализ

катализаторов на основе SBA-15 показал, что экспериментальное содержание металла после 5 циклов для катализатора, полученного методом соконденсации (5%Mo-SBA-15), снижается до 2,2 мас.%, в то время как для катализатора 5%Mo/SBA-5, также полученного методом пропитки, содержание металла уменьшается лишь до 3,9 мас.%. Поэтому катализаторы синтезировали методом пропитки по влагеёмкости, для которых процесс вымывания металла не столь значителен, как для катализаторов полученных соконденсацией.

Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов Me/Mo/SBA-15

Для увеличения каталитической активности молибденсодержащий катализатор модифицировали оксидами различных переходных металлов. Для определения наиболее эффективного металла было проведено сравнение каталитической активности с использованием образцов, содержащих железо, кобальт, марганец или никель. Эти металлы взаимодействуют с пероксидом водорода по другому механизму и генерируют образование активных радикалов, способных окислять серосодержащие соединения. Биметаллические катализаторы, содержащие кобальт, медь, никель и марганец, были синтезированы методом пропитки молибденсодержащего SBA-15. В процессе синтеза использовались соли металлов, которые при прокаливании превращались в оксиды. Содержание металлов варьировалось в диапазоне от 0,5 до 2 мас.% (табл. 2).

Таблица 2. Влияние состава катализатора и количества активного компонента на конверсию ДБТ. Условия окисления: T= 60°C, t=30 мин, 0,5 мас.% кат., H₂O₂:S=6:1

Катализатор	Количество металла, мас.%	
	0,5	2
	Конверсия ДБТ, %	
Fe/5%Mo/SBA-15	63	12
Cu/5%Mo/SBA-15	43	9
Co/5%Mo/SBA-15	51	14
Ni/5%Mo/SBA-15	32	26
Mn/5%Mo/SBA-15	7	0

Наибольшая конверсия ДБТ достигается при использовании молибденсодержащего катализатора, модифицированного оксидом железа (табл. 2), снижение содержания оксида железа в составе катализатора от 2 до 0,5 мас. % приводит к росту конверсии ДБТ.

Текстурные свойства синтезированных моно- и биметаллических катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и сравнивались с аналогичными данными для чистого носителя SBA-15 (рис. 7). Изотермы всех образцов катализаторов относятся к IV типу с выраженной петлей гистерезиса, что подтверждает их мезопористую структуру.

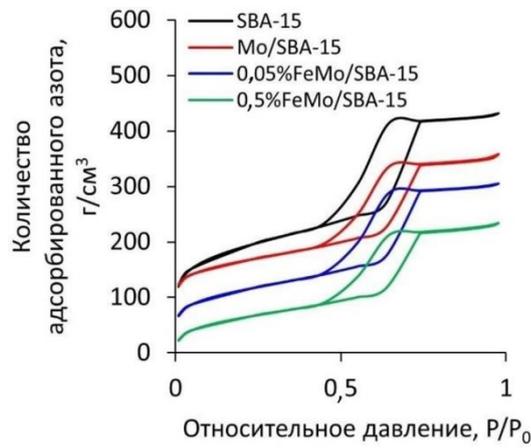


Рисунок 7. Изотермы адсорбции-десорбции катализаторов и носителя, полученные методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Текстульные характеристики, представленные в табл. 3, подтверждают, что нанесенная активная фаза не приводит к значительному изменению в структуре SBA-15. Однако, в связи с экранированием поверхности носителя частицами активной фазы, наблюдается небольшое снижение удельной площади поверхности, диаметра и объема пор (табл. 3).

Таблица 3. Экспериментальные параметры носителя SBA-15 и синтезированных моно- и биметаллических катализаторов

Катализаторы	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{пор}, \text{Å}$
SBA-15	580	0,532	41
Mo/SBA-15	379	0,422	42
0,05%FeMo/SBA-15	363	0,420	41
0,5%FeMo/SBA-15	328	0,373	42

Методом РФЭС было исследовано электронное состояние и состав активной фазы 5%FeMo/SBA-15 (рис. 8 а,б,в). В составе катализатора были обнаружены кислород, кремний, углерод, молибден и железо.

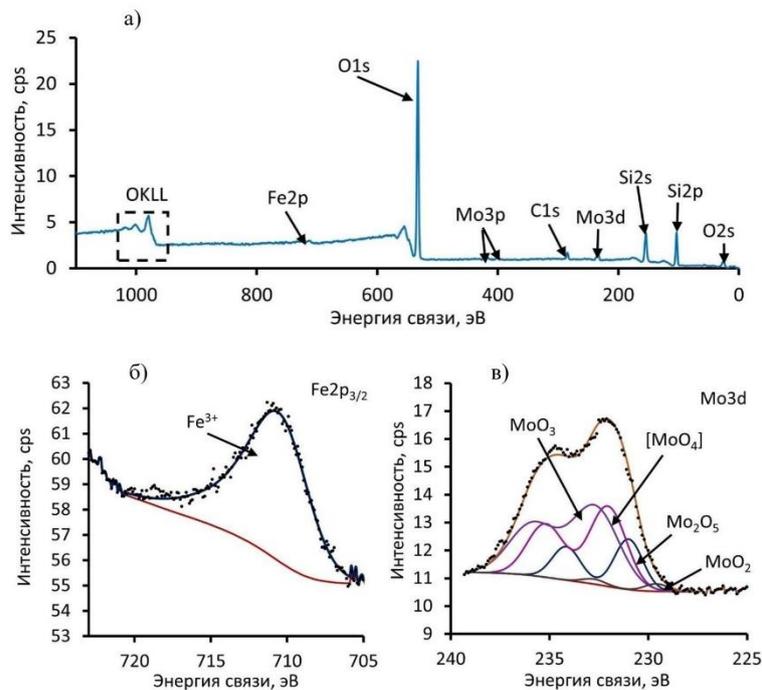


Рисунок 8. Обзорный спектр РФЭС 5%FeMo/SBA-15 (а). Спектр внутреннего уровня Fe 2p(б) и Mo 3d (в)

Присутствие фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в катализаторе FeMo/SBA-15 было подтверждено методом РФА. В биметаллических системах перенос электронов происходит от менее электроотрицательного металла к более электроотрицательному металлу. Учитывая, что электроотрицательность железа составляет 1,83, а молибдена – 2,16, железо в фазе $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ находится в электронодефицитном состоянии. Следствием увеличения содержания железа в катализаторе является рост концентрации менее активной фазы, что оказывает негативное воздействие на конверсию органических соединений серы.

При уменьшении содержания железа до 0,05% в составе молибденсодержащего FeMo/SBA-15 наблюдается рост конверсии ДБТ (рис. 9а). Такое содержание железа оказалось наиболее оптимальным для достижения высокой степени конверсии.

При окислительном обессеривании в присутствии бифункционального катализатора, содержащего молибден и железо, наряду с окислением ДБТ происходит и разложение пероксида водорода. Эффективность бифункционального катализатора достигает максимума при двукратном избытке окислителя (рис. 9б), дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода приводит к снижению конверсии ДБТ из-за ускоренного разложения пероксида водорода с образованием воды, которая ингибирует окисление ДБТ. Избыток воды также может способствовать частичному разрушению структуры катализатора и блокированию активных центров.

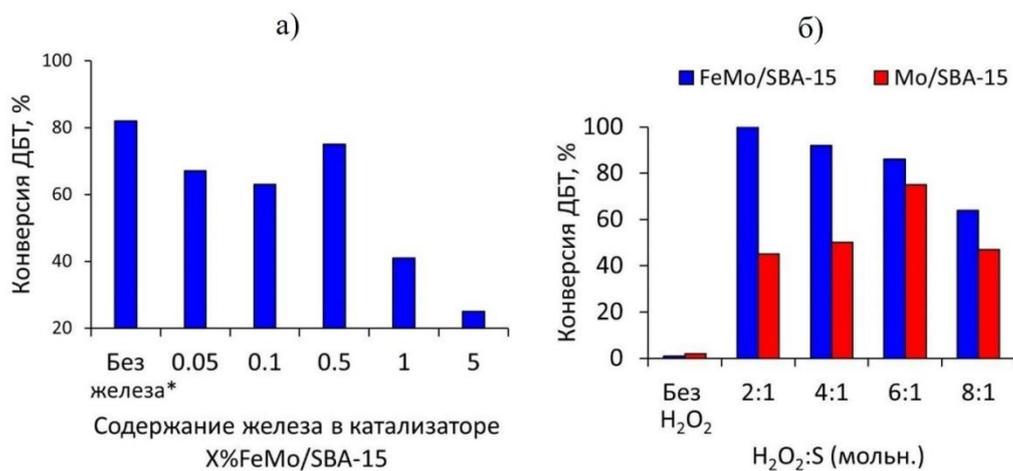


Рисунок 9. а) Влияние содержания железа в катализаторе на конверсию ДБТ; *синтезированный ранее, Mo/SBA-15; б) Влияние количества пероксида водорода и состава катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: а) H_2O_2 :S = 6:1, T = 60°C, 0,5 мас. % катализатора, 30 мин; б) T = 60°C, 0,5 мас. % катализатора, 60 мин

Полученные результаты (рис. 9б) подчеркивают преимущества биметаллического катализатора FeMo/SBA-15, который обеспечивает высокую степень конверсии ДБТ даже при двукратном избытке пероксида водорода. Введение железа в состав молибденового катализатора позволяет значительно снизить расход окислителя без снижения эффективности процесса.

В отличие от использования монометаллического Mo/SBA-15 окислительное обессеривание в присутствии биметаллического катализатора протекает даже при комнатной температуре (рис. 10а). Оптимальной температурой реакции окисления для достижения полной конверсии ДБТ оказывается 60°C, повышение температуры до 80°C нецелесообразно, так как это приводит к снижению конверсии, из-за высокой скорости разложения пероксида водорода.

Увеличение количества биметаллического катализатора до 1,5 мас.% позволяет достичь полного окисления ДБТ в течение 30 мин (рис. 10б). Дальнейшее увеличение концентрации катализатора нецелесообразно, поскольку значение TOF при увеличении содержания катализатора

от 1 до 1,5 мас.% меняется незначительно.

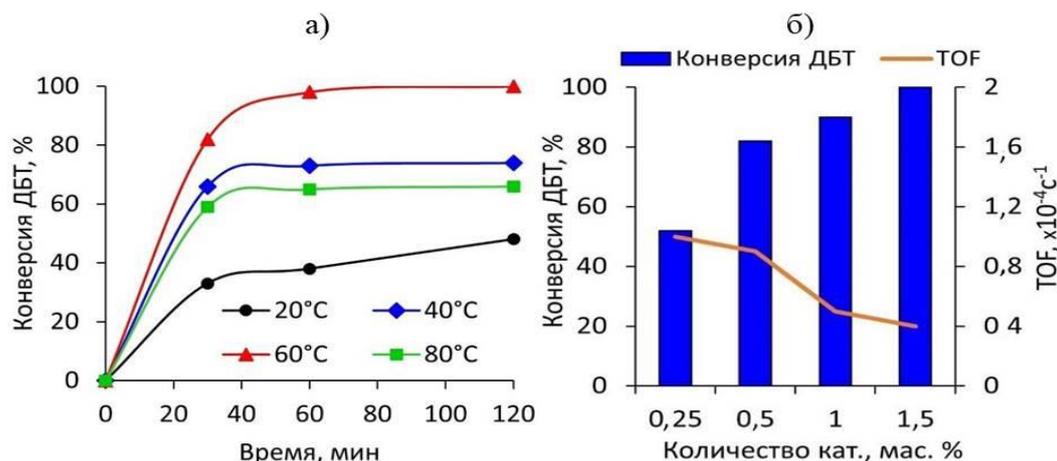


Рисунок 10. а) Влияние температуры на конверсию ДБТ; б) Влияние количества катализатора FeMo/SBA-15 на конверсию ДБТ и TOF, с⁻¹. Условия окисления: а) H₂O₂:S = 2:1, 0,5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, 60 мин; б) H₂O₂:S = 2:1, T=60°C, 30 мин

Возможность повторного использования гетерогенных катализаторов является важнейшим аспектом их практического применения. Чтобы оценить способность катализатора FeMo/SBA-15 к регенерации, его состав был проанализирован с помощью ИК-спектроскопии до и после реакции окислительного обессеривания. Наличие характерных полос поглощения при 1286 и 1161 см⁻¹, соответствующих симметричным и ассиметричным колебаниям связи O←S→O для катализатора FeMo/SBA-15 после окисления, подтверждает присутствие ДБТ-сульфонов в его порах после использования. Адсорбция сульфонов на поверхности катализатора негативно сказывается на его дальнейшей активности. Удаление продуктов окисления и восстановление активности катализатора достигается промывкой катализатора ацетоном с последующей сушкой на воздухе. Результаты пяти последовательных циклов реакции регенерации показали, что катализатор FeMo/SBA-15 сохраняет высокую активность на протяжении всего исследования.

Окислительное обессеривание в присутствии катализаторов типа W/Al-SBA-15

Физико-химические характеристики катализаторов типа W/Al-SBA-15

Создание биметаллических катализаторов предполагает введение таких соединений металлов, которые бы обеспечивали усиление активности одного из них в нужном направлении за счет реализации различных механизмов реакции. Из литературных источников известно, что кислая среда активирует процесс окисления сернистых соединений, поэтому в качестве одного из металлов для введения в состав катализатора был выбран алюминий, считающийся наиболее подходящим для модификации SBA-15 повышением его кислотности. Ионы алюминия способны встраиваться в структуру мезопористого SBA-15, замещая ионы кремния Si⁺⁴, тем самым увеличивая кислотность носителя. Замена ионов кремния ионами алюминия формирует новые кислотные центры, а молибден, выбранный в качестве второго металла, способствует созданию активных пероксокомплексов при использовании пероксида водорода или алкилгидропероксидов.

Для сравнения каталитической активности с молибденсодержащим Al-SBA-15 были синтезированы биметаллические катализаторы, содержащие другой наиболее изученный и перспективный металл окислительного обессеривания – вольфрам. Такие катализаторы в своем составе содержат вольфрам в концентрациях 2,5, 5 и 10 мас.%, алюминий присутствует в концентрациях 1 и 5 мас.%. По данным метода адсорбции-десорбции азота при низких

температурах все синтезированные образцы катализаторов обладают изотермами IV типа с характерной петлей гистерезиса, указывающей на наличие мезопористой структуры (рис. 11).

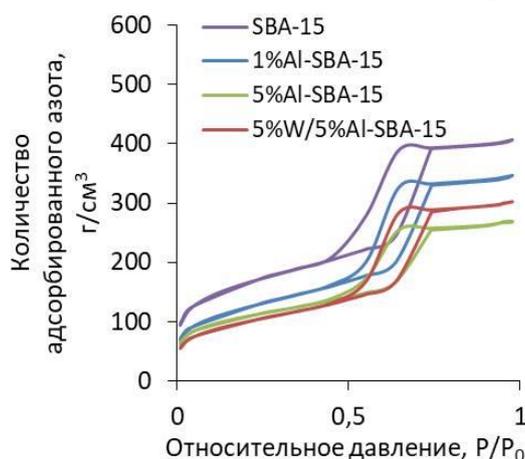


Рисунок 11. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

При нанесении металлов на мезопористый SBA-15 наблюдается снижение величин площади поверхности, объема и размера пор ввиду экранирования поверхности носителя оксидами металла (табл. 4). Добавление алюминия к носителю значительно повышает кислотность катализатора: увеличение содержания алюминия с 1 мас.% до 5 мас.% приводит к росту кислотности с 0,394 до 0,533 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$, в то время как кислотность SBA-15, содержащего только оксид вольфрама составляет только 0,032 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$.

Таблица 4. Экспериментальные параметры носителя и синтезированных катализаторов

Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{Å}^0$
SBA-15	581	0,531	46
1% Al-SBA-15	439	0,464	45
2,5% W/1% Al-SBA-15	415	0,442	45
5% W/1% Al-SBA-15	402	0,435	44
10% W/1% Al-SBA-15	371	0,423	43
5% Al-SBA-15	381	0,431	46
2,5% W/5% Al-SBA-15	369	0,429	45
5% W/5% Al-SBA-15	354	0,427	45
10% W/5% Al-SBA-15	327	0,421	44

Данные метода ЯМР Al^{27} по локальному окружению алюминия в образцах Al-SBA-15. Свидетельствуют, что сигнал при 0 ppm указывает на присутствие алюминия в виде октаэдров AlO_6 в окружении шести атомов кислорода, сигнал при 50 ppm соответствует тетраэдрам AlO_4 .

Согласно данным РФА вольфрамсодержащих катализаторов и носителя SBA-15 в области малых углов около 1° , $1,5^\circ$ и $1,8^\circ$ присутствуют полосы, характерные для гексагональных пор в структуре SBA-15 с симметрией P6mm . На дифрактограмме в области углов $2\theta^\circ$ не было обнаружено полос алюминия, что говорит о высокой дисперсности вольфрама и алюминия и отсутствии кристаллических фаз оксидов этих элементов. В области 20° – 25° присутствует полоса, характерная для аморфного силиката, подтверждающая аморфную структуру мезопористого силиката; также в области 30° – 33° присутствует полоса, характерная для фазы оксида вольфрама WO_3 с гексагональной структурой.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) полученные катализаторы

обладают упорядоченной гексагональной структурой с системой параллельных каналов (рис. 12). На микрофотографиях ПЭМ частицы оксида вольфрама равномерно распределены в порах носителя Al-SBA-15, что указывает на высокую дисперсность оксида вольфрама на поверхности носителя, поскольку отдельных кристаллов оксида вольфрама не наблюдается.

Элементное картирование методом ПЭМ подтвердило однородное распределение кремния (рис. 13а), вольфрама (рис. 13б) и алюминия (рис. 13в) в мезопорах носителя. Присутствие в спектрах только сигналов кислорода (рис. 13г) и отсутствие других примесей свидетельствует о высокой чистоте синтезированных образцов.

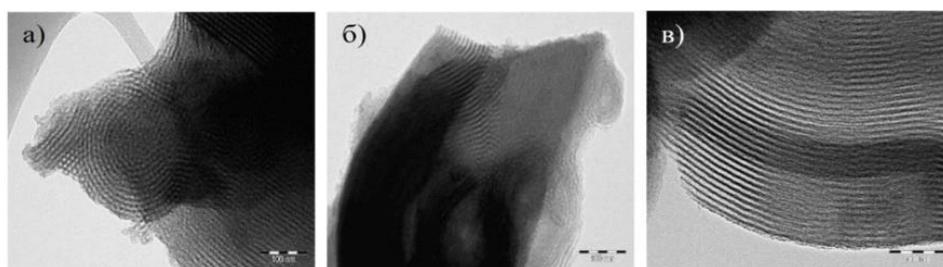


Рисунок 12. Снимки ПЭМ а) SBA-15, б) 5%W/1%Al-SBA-15 и в) 5%W/5%Al-SBA-15

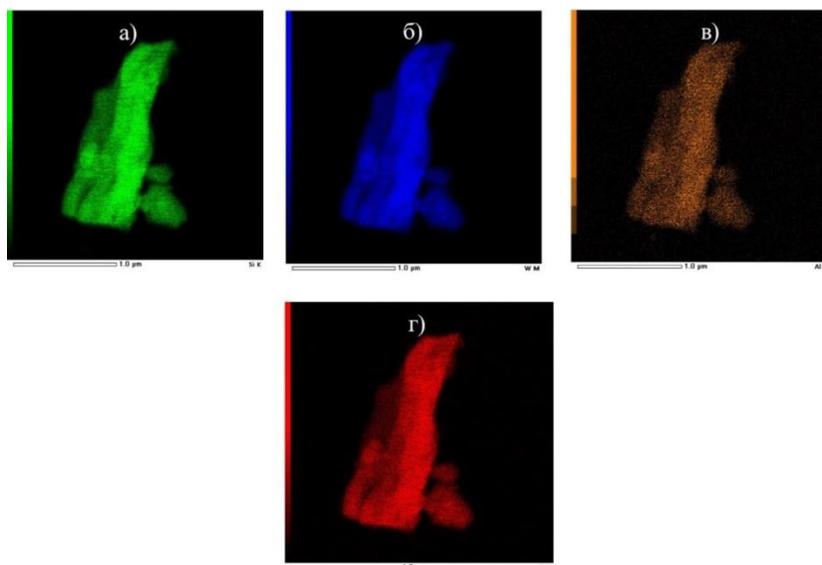


Рисунок 13. Снимки ПЭМ с картированием катализатора 5%W/5%Al-SBA-15 с распределением элементов: а) кремний; б) вольфрам; в) алюминий; г) кислород

По данным ИК-Фурье спектроскопии (рис. 14а) на полученных для катализаторов ИК-спектрах полосы при 805 см^{-1} , $980\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям связей Si-O-Si, полоса при $960\text{--}980\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям связи Si-O-M, а изменения ее интенсивности связаны со взаимодействием атомов металла с группами Si-O.

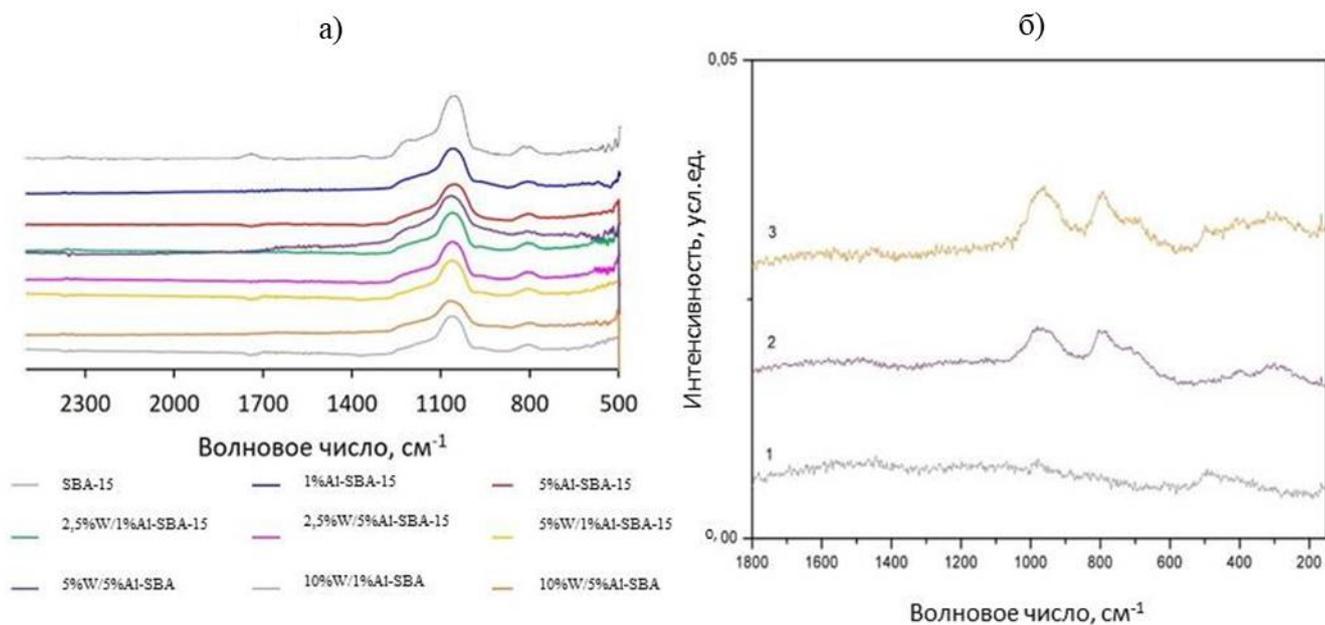


Рисунок 14. ИК-Фурье (а) и КР-спектры (б) катализаторов W/Al-SBA-15 и носителя SBA-15: 1–SBA-15; 2 – 5% W/5% Al-SBA-15; 3 – 10% W/5% Al-SBA-15

Подтверждение отсутствия активных центров оксида вольфрама для катализаторов 5% W/5% Al-SBA-15 и 10% W/5% Al-SBA-15 получены методом спектроскопии комбинационного рассеяния. В спектрах обнаружены слабые широкие полосы с максимумами 965 см^{-1} (и плечом $\sim 930\text{ см}^{-1}$), 792 и 695 см^{-1} , а также широкая полоса в области 300 см^{-1} (рис. 14б), которые соответствуют антисимметричным и симметричным валентным, а также деформационным колебаниям связей W–O–W. Наблюдаемые сдвиги в частотах колебаний по сравнению с кристаллическим оксидом WO_3 , наряду со значительным расширением полос, указывают на высокую дисперсность оксида вольфрама и образование кластеров различной природы на поверхности Al-SBA-15.

В табл. 5 представлены данные о сравнении активности ранее синтезированного катализатора, содержащего 5 мас.% молибдена, и катализатора, содержащего 5 мас.% вольфрама. Сравнительный анализ полученных результатов показал, что удельная каталитическая активность вольфрамсодержащего катализатора при окислении ДБТ в два раза выше, чем у его молибденового аналога (табл. 5).

Таблица 5. Зависимость конверсии ДБТ от состава катализатора. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ (мольн.), 0,5 мас. % катализатора, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин

Активная фаза	Конверсия ДБТ, %		$K_{\text{уд}}, 10^{-4}\text{ с}^{-1}$
	Носитель		
	SBA-15	1% Al-SBA-15	
5% Mo	77	89	2,2
5% W	88	100	4,1

Повышенная кислотность катализатора, достигаемая за счёт присутствия в его составе алюминия, и более высокое содержание вольфрама увеличивают скорость окисления. В частности, использование катализатора, содержащего 10 мас.% W и 5 мас.% Al, привело к полному окислению ДБТ в течение 30 мин. Снижение концентрации вольфрама до 5 мас.% в 5%-ном катализаторе Al-SBA-15 не влияет существенно на эффективность, поскольку сопоставимые результаты были

достигнуты за то же время (рис.15а).

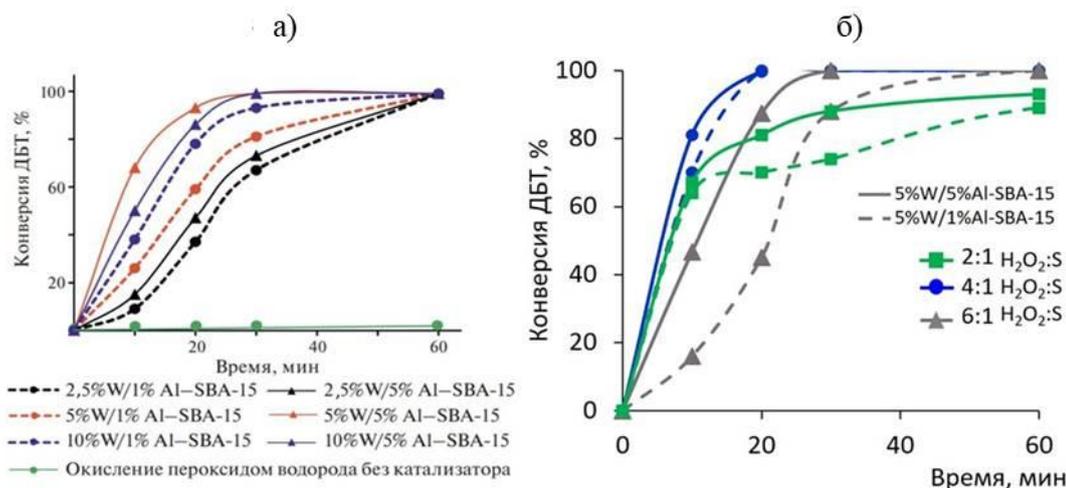


Рисунок 15. а) Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: H₂O₂:S = 6:1(мольн.), 0,5 мас. % катализатора, 60 °С; б) Зависимость конверсии ДБТ от содержания алюминия и количества окислителя. Условия окисления: 0,5 мас. % катализатора, 60 °С

За 30 мин реакции удается достичь полного окисления ДБТ при использовании катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 и четырехкратном избытке окислителя пероксида водорода (рис. 15б). Кислый катализатор демонстрирует более высокую активность по сравнению с катализатором без алюминия благодаря большому содержанию кислотных центров Льюиса, но при увеличении количества окислителя в шесть раз наблюдается агрегация катализатора, что препятствует процессу окисления из-за недоступности активных центров.

С ростом дозировки катализатора наблюдается увеличение конверсии ДБТ, однако оптимальным количеством катализатора можно считать 0,5 мас. %, поскольку при этом значении достигается максимальная степень обессеривания (рис. 16), что делает дальнейшее увеличение содержания катализатора нецелесообразным.

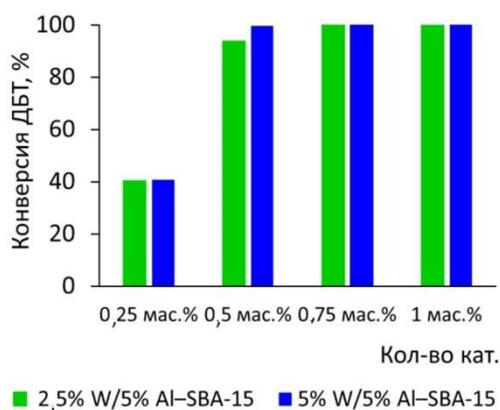


Рисунок 16. Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления: H₂O₂:S = 4:1 (мольн.), 60 °С, 20 мин

При 80 °С в присутствии катализатора в количестве 0,5 мас. % возможно достичь максимальной степени превращения ДБТ всего за 10 мин (рис. 17а). При снижении температуры до 40 °С в течение 30 мин происходит снижение конверсии ДБТ до значения ниже 10%, что связано, вероятно с возникновением агрегации частиц катализатора и снижением скорости диффузии субстрата в его поры. При повышении температуры выше 40 °С слипания частиц катализатора не наблюдается.

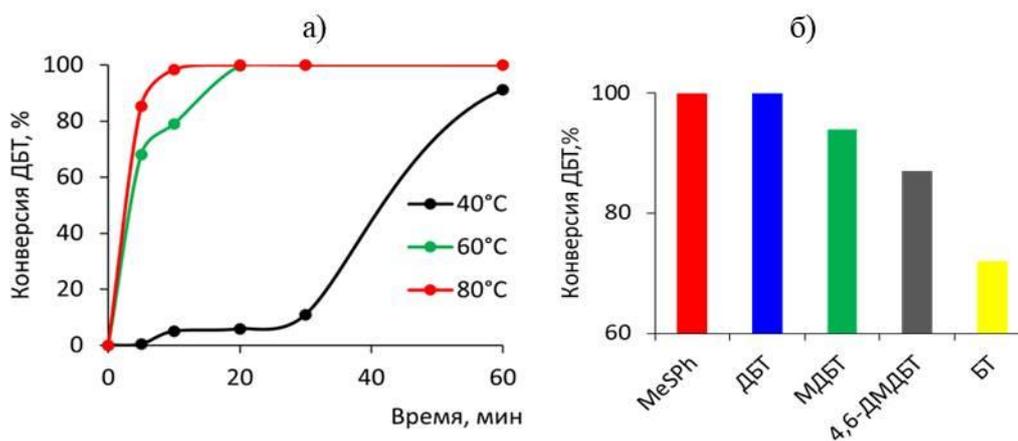


Рисунок 17. а) Зависимость конверсии ДБТ от температуры и времени. Условия окисления: кат. 5% W/5% Al-SBA-15, $H_2O_2:S = 4:1$ (мольн.), 0,5 мас. % катализатора окисление различных серосодержащих соединений проводили действием пероксида водорода и катализатора 5% $WO_3/5\%$ Al-SBA-15; б) Окисление различных классов сернистых соединений пероксидом водорода. Условия окисления: $H_2O_2:S = 4:1$ (мольн.), 0,5 мас. % катализатора, 60 °С, 30 мин

Замещенный ДБТ окисляется менее эффективно, чем ДБТ из-за наличия стерических затруднений, наименьшая степень конверсии была достигнута при окислении бензотиофена (рис. 17б).

Регенерацию катализатора 5%W/5%Al-BA-15 проводили, промывая его ацетоном с последующей сушкой на воздухе. Даже после пяти циклов реакции катализатор продолжает работать, потеря активности составляет не более 1–1,5% за цикл.

Окислительное обессеривание реальных нефтяных фракций

Окислительное обессеривание дизельной фракций

Сера в составе дизельной фракции присутствует в виде трудноокисляемых соединений, таких ДБТ, БТ и их производные. В связи с этим для сероочистки дизельной фракции был выбран наиболее эффективный в окислительном обессеривании модельных смесей катализатор на основе вольфрама и алюминия 5%W/5%Al-SBA-15, демонстрировавший высокую активность в процессах окисления ДБТ. В реальных дизельных фракциях, не прошедших гидроочистку содержание серы составляет примерно 10000 ppm. Для оценки влияния этого параметра на процесс окислительного обессеривания окисление проводили для нескольких модельных фракций с различным содержанием серы от 500 до 10000 ppm. При содержании общей серы в модельной смеси до 500 ppm за 30 минут происходит полное окисление ДБТ (рис. 18а). При увеличении содержания серы с 500 до 1000 ppm наблюдается снижение конверсии ДБТ, а при содержании серы до 10000 ppm этот процесс существенно замедляется (рис. 18б), что связано с блокированием пор катализатора исходными и окисленными сернистыми соединениями. При росте содержания субстрата в смеси требуется большее количество окислителя по отношению к сере; при этом водная среда в составе окислителя, более полярная, чем ДБТ, затрудняет диффузию последнего в поры катализатора. Поэтому для преодоления этой проблемы в реакционную смесь добавляли ацетонитрил, что позволило частично связать воду и удалить окисленные продукты с поверхности катализатора. Это привело к тому, что процессы экстракции и окисления происходят одновременно внутри системы, значительно увеличивая конверсию ДБТ при обессеривании модельного топлива. Максимальная конверсия ДБТ достигается при температуре 80 °С, содержании катализатора 3 мас.% и использовании 3 мл ацетонитрила за 60 минут.

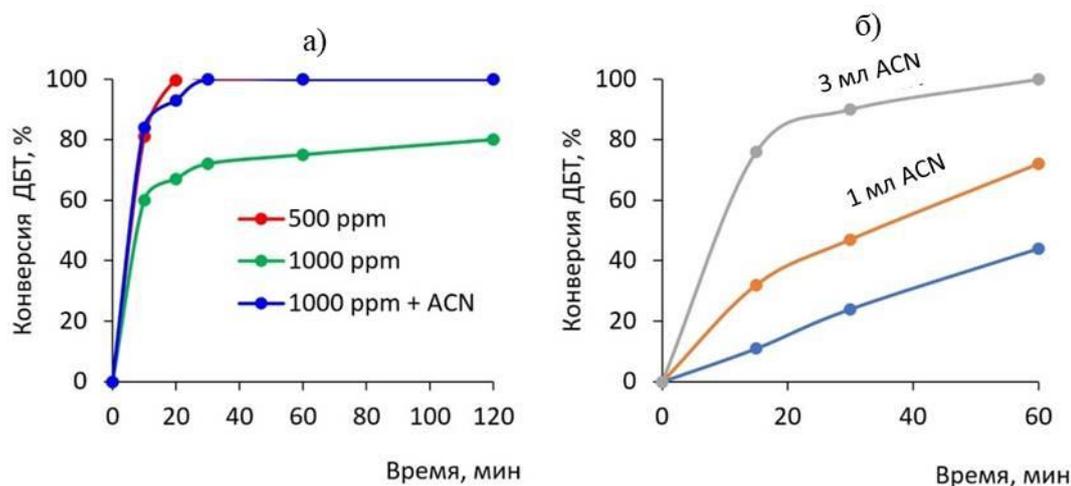


Рисунок 18. Зависимость окисления модельных смесей от добавления ацетонитрила: а) окисление модельных смесей с различным содержанием серы 500–5000 ppm ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мольн.)), 0,5 мас. % катализатора, 60 °С); б) окисление модельной смеси на основе ДБТ в *n*-додекане с содержанием 10000 ppm общей серы ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мольн.), кат. 0,5 мас. %, 80 °С). ACN –ацетонитрил

В процессе окисления ДБТ и его алкильные производные превращаются в соответствующие сульфоны, подтверждением чего служат данные ИК спектроскопии, согласно которым в ИК-спектрах окисленной дизельной фракции были обнаружены полосы при 1166 и 1286 cm^{-1} , соответствующие сульфонильной группе, которые отсутствуют в ИК-спектре исходной неокисленной дизельной фракции (рис. 19).

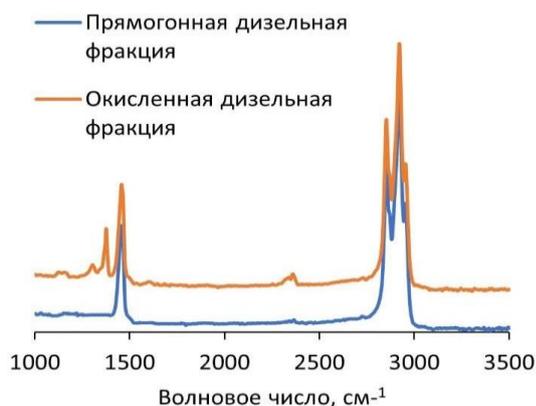


Рисунок 19. ИК-спектр прямогонной и окисленной дизельной фракции

Для извлечения продуктов окисления сернистых соединений из дизельной фракции был применен метанол благодаря его высокой эффективности, сравнимой с действием ацетонитрила в процессе экстракции. В сочетании с ацетонитрилом метанол также может проявлять синергетическое действие, и такая смесь эффективно удаляет окисленные серосодержащие соединения, не влияя на ароматическую углеводородную составляющую фракции. Для оценки экстрагирующей способности метанола был выполнен эксперимент по холостой экстракции без присутствия окислителя и катализатора. При использовании соотношения метанола к модельной смеси 1:1 наблюдалось снижение содержания сернистых соединений во фракции с 10152 ppm до 9029 ppm (рис. 20а).

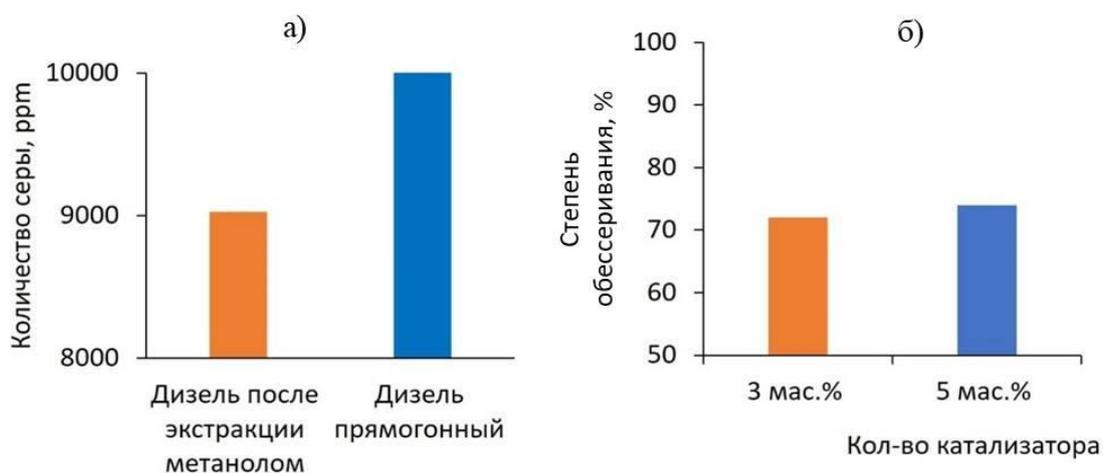


Рисунок 20. а) Экстракция метанолом дизельной фракции, метанол:дизель = 1:1; б) Влияние количества катализатора на степень обессеривания. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мольн.), 3 мас. % кат. 5%W/5%Al-SBA-15, 80 °С, 120 мин, ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1

Учитывая, что количество катализатора является одним из главных факторов в окислительном обессеривании, была проведена оценка влияния количества катализатора на степень обессеривания дизельной фракции. Повышение содержания катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 от 3 до 5 мас. % по отношению к сырью способствует лишь незначительному повышению степени обессеривания (рис. 20б), а дальнейшее повышение содержания катализатора нецелесообразно, поскольку в присутствии большего количества вольфрама начинается неконтролируемое разложение пероксида водорода.

При использовании четырехкратного избытка окислителя по отношению к сере общая конверсия сернистых соединений, входящих в состав дизельной фракции, составила 72% за два часа реакции (рис. 21а). При снижении содержания окислителя оказывается, что не все активные центры задействованы в процессе окисления для достижения такой же конверсии сернистых соединений, а увеличение избытка окислителя до шестикратного уменьшает конверсию до 67%. Это связано с тем, что водная среда, в которой растворен окислитель, способствует агрегации частиц катализатора, что ограничивает доступ субстрата к активным центрам катализатора.

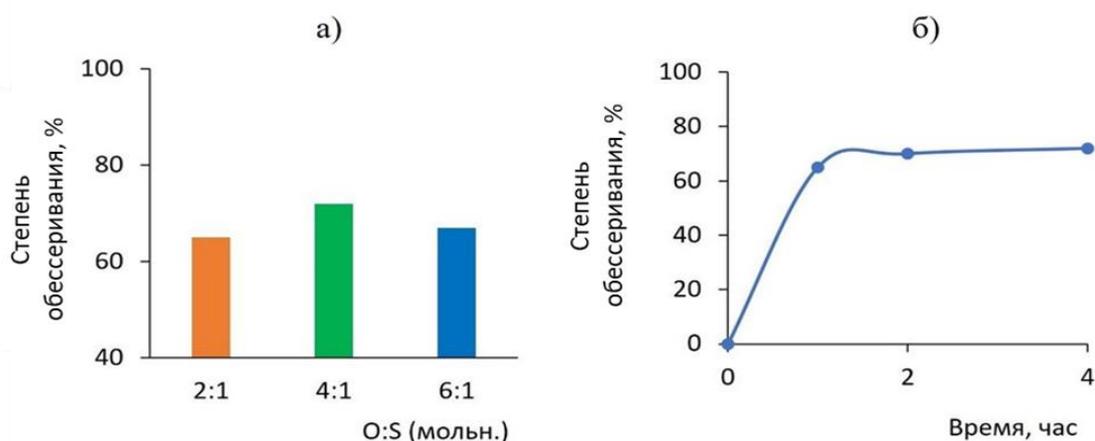


Рисунок 21. а) Влияние количества окислителя на конверсию сернистых соединений. Условия окисления: 3 мас. % кат. 5%W/5%Al-SBA-15, 80 °С, 120 мин, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1; б) Влияние продолжительности реакции на степень обессеривания дизельной фракции. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ (мольн.), 3 мас. % кат. 5%W/5%Al-SBA-15, 80 °С, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1

В присутствии катализатора 5%W/5%Al-SBA-15 при 4-х кратном избытке пероксида водорода при 80°C удается добиться степени обессеривания 72% (рис. 21б). Уже за 2 часа достигается максимально возможная в данных условия конверсия сернистых соединений дизельной фракции, так как в составе топлива имеются полиароматические соединения, малоактивные в окислении и блокирующие поры катализатора.

В оптимальных условиях окисления дизельной фракции было исследовано влияние переходного металла на конверсию сернистых соединений (рис. 22а). Из полученных данных видно, что алюмосиликат, содержащий оксид вольфрама, оказывает более эффективное воздействие на сернистые компоненты дизельной фракции, чем алюмосиликат с оксидом молибдена.

Регенерацию использованного гетерогенного катализатора 5%W/5%Al-SBA-15 проводили промыванием ацетоном с последующей сушкой катализатора на воздухе. После пяти циклов катализатор активность в окислении сернистых соединений дизельной фракции (рис. 22б), что указывает на возможность его многократного использования без заметного снижения активности – с 72 до 68% - в окислительном процессе.

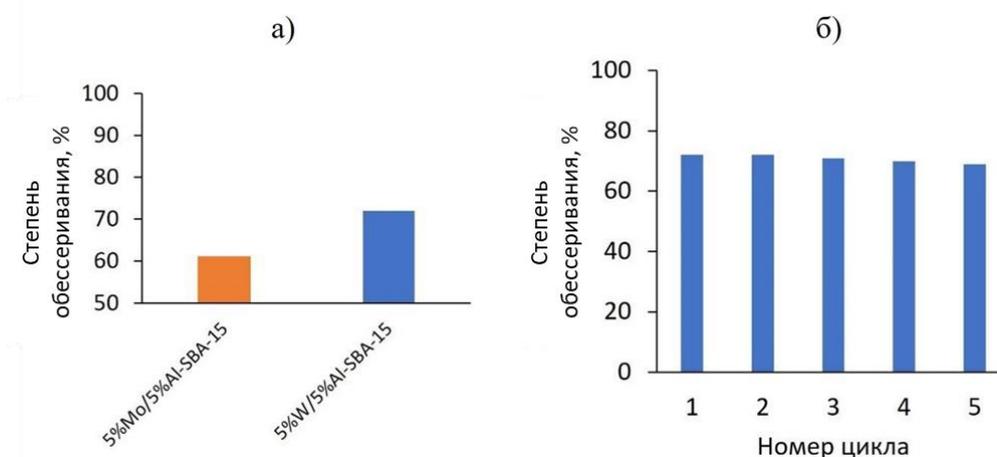


Рисунок 22. а) Влияние типа оксида переходного металла на конверсию сернистых соединений дизельной фракции. Условия окисления: $H_2O_2:S = 4:1$ (мольн.), 3 мас. %, 80 °C, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1; б) Влияние количества циклов катализатора на конверсию сернистых соединений дизельной фракции. $H_2O_2:S = 4:1$ (мольн.), 3 мас. %, 80 °C, 3 мл ACN, метанол:дизельная фракция = 1:1

Элементный метод анализа свежего катализатора 5%W/5%Al-SBA-15 и использованного в окислительном процессе катализатора после регенерации подтверждает стабильность активной фазы на поверхности носителя, относительное снижение содержания вольфрама в катализаторе составляет не более 16%.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтез молибденсодержащих катализаторов на основе SBA-15, методом соконденсации сохраняет структурные характеристики катализатора. Для достижения полного превращения ДБТ в сульфон при использовании катализатора 5% Mo-SBA-15 оптимальными являются условия: 80 °С, время реакции 5 минут, количество катализатора 0,5 мас.%, мольное соотношение $H_2O_2:S = 6:1$. Катализатор 5%Mo-SBA-15 сохраняет активность в течение 4 циклов работы без значительной потери эффективности.
2. Впервые синтезированные биметаллические катализаторы на основе оксидов железа и молибдена позволили снизить количество используемого окислителя без потери эффективности в процессе окислительного обессеривания модельной смеси, содержащей ДБТ. Добавка железа в количестве 0,05 мас.% позволяет более эффективно использовать окислитель. Увеличение содержания железа в катализаторе приводит к образованию фазы $Fe_2(MoO_4)_3$, которая менее активна в процессе окислительного обессеривания. Оптимальное содержание железа в катализаторе составляет 0,05 мас. %, что обеспечивает полное превращение ДБТ в сульфон за 30 минут при использовании катализатора FeMo/SBA-15, мольном соотношении $H_2O_2:S = 2:1$ и температуре 60 °С. Синтезированный катализатор сохраняет активность не менее чем в 5 циклах окисления-регенерации.
3. Разработан катализатор W/Al-SBA-15 с различным содержанием алюминия и вольфрама. Наличие алюминия в составе катализатора подтверждено методом ЯМР ^{27}Al . Увеличение содержания алюминия от 1 до 5 мас. % в катализаторе способствует повышению конверсии дибензотиофена в модельной смеси, что указывает на положительное влияние кислой компоненты на процесс окислительного обессеривания. При содержании серы в смеси не более 500 ppm, катализатор 5% W/5% Al-SBA-15 позволяет достичь полного превращения ДБТ в сульфон за 20 мин при 60 °С и четырехкратном избытке пероксида водорода. Для полного окисления модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы, близким к реальным дизельным фракциям (10000 ppm), оптимальными являются условия: 80 °С, время реакции 60 мин, и четырехкратный избыток пероксида водорода по отношению к сере.
4. Подтвержден синергетический эффект наличия двух металлов в составе биметаллического катализатора 5%W/5%Al-SBA-15, обладающего более высокой активностью в окислении сернистых соединений по сравнению с монометаллическим 5%W/SBA-15 и носителем 5%Al-SBA-15.
5. Впервые исследовано влияние условий окисления прямогонной негидроочищенной дизельной фракции с использованием вольфрамсодержащего катализатора W/Al-SBA-15. Показано, что совместное присутствие вольфрама и алюминия в катализаторе обеспечивает высокую степень обессеривания уже при четырехкратном избытке пероксида водорода. Для окисления негидроочищенной дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 оптимальными являются следующие условия: мольное соотношение $H_2O_2= 4:1$, количество катализатора 3 мас. %, температура 80 °С, объем ацетонитрила 3 мл, соотношение метанол:дизельная фракция = 1:1.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия

1. Акopyан А., Polikarpova P., **Gul O.**, Anisimov A., Karakhanov E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // Energy & Fuels. – 2020. – Т. 34, № 11. – С. 14611-14619. **JIF (WoS) = 5.3, 0,83 п.л., доля вклада 50%.**
2. **Гуль О.О.**, Поликарпова П.Д., Акоюн А.В., Анисимов А.В. Новые молибденсодержащие мезопористые катализаторы для быстрого окисления серосодержащих субстратов // Кинетика и катализ. – 2023. – Т. 64, № 1. – С. 22-30. **ИФ РИНЦ = 1.06, 0,75 п.л., доля вклада 70%**
(Переводная версия: **Gul O.O.**, Polikarpova P.D., Акopyан A.V., Anisimov A.V. New mesoporous molybdenum-containing catalysts for fast oxidation of sulfur-containing substrates // Kinetics and Catalysis. – 2023. Т. – 64, № 1. – С. 17-24. **JIF (WoS) = 1.1, 0,75 п.л., доля вклада 70%.**
3. **Гуль О.О.**, Поликарпова П.Д., Акоюн А.В., Анисимов А.В. Биметаллические гетерогенные катализаторы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода // Кинетика и катализ. – 2023. – Т. 64, № 5. – С. 609-617. **ИФ РИНЦ = 1.06, 0,77 п.л., доля вклада 70%**
(Переводная версия: **Gul O.O.**, Polikarpova P.D., Акopyан A.V., Anisimov A.V. Bimetallic heterogeneous catalysts for the oxidation of sulfur-containing compounds with hydrogen peroxide // Kinetics and Catalysis. – 2023. – Т. 64, № 5. – С. 627-634. **JIF (WoS) = 1.1, 0,77 п.л., доля вклада 70%.**
4. **Гуль О.О.**, Домашкина П.Д., Акоюн А.В., Сенявин А.В., Анисимов А.В. Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al-SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 2. – С. 163-174. **ИФ РИНЦ = 1.41, 0,90 п.л., доля вклада 70%.**
5. **Гуль О.О.**, Домашкина П.Д., Акоюн А.В., Борисов Р.С., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции с использованием катализаторов на основе оксидов переходных металлов, алюминия и SBA-15 // Химическая технология. – 2024. – Т. 25, № 9. – С. 333-342. **ИФ РИНЦ = 0.39, 0,70 п.л., доля вклада 70%.**

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность следующим сотрудникам за помощь в проведении физико-химических исследований и обсуждении их результатов: вед.н.с., к.х.н. Сенявин В.М.(химический факультет МГУ), вед.н.с., к.х.н. Смирнов А.В (химический факультет МГУ), м.н.с. Костюков И.А. (химический факультет МГУ), вед.н.с., к.х.н. Борисов Р.С. (ИНХС РАН), вед.н.с., к.х.н. Чередниченко К.А. (Губкинский Университет), н.с., к.х.н. Графов О.Ю. (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), в.н.с., к.ф.-м.н. Левин И.С. (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН).

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