

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Горбунов Владислав Сергеевич

**Иммобилизованные производные имидазолия
в окислении гетероатомных соединений**

Специальность 1.4.14 Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена в лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем кафедры химической кинетики химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель – **Тарханова Ирина Геннадиевна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты – **Флид Виталий Рафаилович**
доктор химических наук, профессор, МИРЭА -
Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии
им. Я.К. Сыркина, заведующий кафедрой

Кустов Леонид Модестович
доктор химических наук, профессор, Институт ор-
ганической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, ла-
боратория разработки и исследования полифунк-
циональных катализаторов, заведующий лабора-
торией

Вутолкина Анна Викторовна
кандидат химических наук, Московский государ-
ственный университет имени М.В. Ломоносова,
кафедра химии нефти и органического катализа,
ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «26» июня 2026 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.)

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

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/3964/>

Автореферат разослан «__» мая 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность исследований. Ионные жидкости (ИЖ), а также металлсодержащие производные на их основе, находят широкое применение в различных областях химической технологии, одной из которых является катализ. Ввиду многообразия вариантов анион-катионных пар для дизайна активных композиций, направленный подбор конкретной комбинации является нетривиальной и важной задачей. Возможность формирования гетерогенных катализаторов путем иммобилизации ионных производных на различные твердые носители, с одной стороны, позволяет получать устойчивые и эффективные системы, пригодные для самых разных процессов, а с другой, требует еще более внимательного и строгого подбора оптимальных параметров синтеза. Природа и тип твердого носителя определяет способность закрепления активных компонентов и эффективность адсорбции субстратов и десорбции продуктов реакций. Структура и физико-химические характеристики ионных производных оказывают влияние на скорость и селективность каталитических процессов.

Поиск новых технологий для удаления гетероатомных соединений из нефтяного сырья обусловлен жесткими экологическими требованиями. Традиционные методы, например гидроочистка, не всегда позволяют получать топливо, отвечающее высоким стандартам, поэтому развиваются альтернативные безводородные методы, одним из которых является окисление. Достоинством этого подхода является способность удаления как сернистых, так и азотистых соединений в относительно мягких условиях, а направленный дизайн эффективных каталитических систем позволяет успешно окислять даже самые сложные полиароматические субстраты. Непосредственное влияние на процесс оказывают структура и свойства каталитических композиций. Известно, что различные имидазольные производные и гетерогенные катализаторы на их основе проявляют высокую активность и стабильность в процессах окисления. Наличие кислотных центров разной природы, геометрия и длина углеводородных заместителей при имидазольном катионе, присутствие металлсодержащих фрагментов в каталитической системе являются важными факторами, которые

напрямую влияют на общую эффективность процесса перевода сернистых и азотистых компонентов нефтяного сырья в окисленные формы с последующим удалением продуктов экстракцией или адсорбцией.

В настоящей работе для решения проблемы создания эффективных каталитических систем для окисления гетероатомных соединений углеводородного сырья пероксидом водорода предложены иммобилизованные производные имидазолия с различными углеводородными заместителями и типами брэнстедовских кислотных центров и сильных минеральных и органических кислот благодаря их функциям, актуальным для катализа:

- обеспечение равномерного распределение активной фазы на поверхности носителя,
- формирование структуры металлсодержащего фрагмента, наиболее активной в конкретном процессе,
- возможность совмещения активных центров разной природы (брэнстедовские, металлсодержащие).

Таким образом, отличительной особенностью данной работы является создание научных основ для формирования гибридных гетерогенных каталитических композиций в присутствии имидазольных ионных производных различного строения и сильных органических и минеральных кислот.

Цель работы: формирование каталитических композиций на основе производных имидазолия, иммобилизованных на поверхности кремнезема, для окисления пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений, установление влияния состава и строения катионов и анионов на эффективность в катализе.

В соответствии с данной целью были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез имидазолиевых ионных производных разного состава и определение их строения различными физико-химическими методами.
2. Синтез гетерогенных катализаторов на основе полученных соединений с последующим анализом их активности и стабильности в пероксидном

окислении серосодержащих соединений (тиофен, дибензотиофен, метилфенилсульфид) и азотсодержащего (пиридин).

3. Определение влияния состава и строения имидазольного катиона и анионов органических и неорганических кислот, в том числе фосфорномолибденовой, на эффективность каталитических систем.
4. Установление роли кислотных центров различной природы на катализ пероксидной десульфурзации и деазотирования.

Объекты исследования – гетерогенные катализаторы, содержащие имидазольные катионы (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат (бетаин), 1,2-диметил-3-этилимидазолий, 1,2-диметил-3-гексилимидазолий, 1-этил-3-гексилимидазолий) и анионы на основе серной, уксусной, муравьиной и фосфорномолибденовой кислот (ФМК).

Предмет исследования – физико-химические и каталитические свойства гетерогенных композиций в окислении сернистых и азотистых субстратов пероксидом водорода.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач (1, 2) отработаны методики синтеза ионных жидкостей на основе катионов имидазолия различного строения и серной, муравьиной, уксусной и фосфорномолибденовой кислот, а также их нанесения на поверхность силикагеля; с использованием физико-химических методов (ИК-спектроскопия, РФЛА, измерение кислотности методом адсорбции пиридина, элементный анализ, СЭМ с энергодисперсионным анализом, РФЭС, ХМС в технике ПАЛДИ, низкотемпературная адсорбция азота) определены состав и строение полученных индивидуальных производных и твердых катализаторов; анализ каталитической активности композиций проводили в модельных реакциях пероксидного окисления серо- и азотсодержащих субстратов. Для выполнения задач (3, 4) проведен анализ влияния состава и строения анионов и катионов, включая тип кислотных центров, длины углеводородных радикалов заместителей в катионе имидазолия, на активность каталитических систем в реакциях удаления гетероатомных субстратов.

Научная новизна:

Установлено, что строение имидазольного катиона и соотношение ИЖ: фосфорномолибденовая кислота в ходе синтеза и иммобилизации на носителе влияют на стабильность гетерополианионов, что отражается на каталитической активности в окислении пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений.

Показано, что положение, природа и длина заместителей в имидазолии оказывают влияние на количество брэнстедовских кислотных центров, распределение активной фазы на поверхности твердых образцов и их эффективность в катализе.

Определен состав и структура катализаторов на основе производных имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты, активных в окислении пероксидом водорода как отдельно сернистых и азотистых субстратов, так и их смесей.

Установлено, что активность иммобилизованных композиций на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и сильных минеральных и органических кислот зависит в окислении серосодержащих субстратов пероксидом водорода зависит от силы исходных кислот.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в том, что на основании установленных закономерностей окисления пероксидом водорода серо- и азотсодержащих субстратов можно прогнозировать каталитические свойства гетерогенных композиций на основе производных имидазолия различного строения.

В качестве практической значимости можно отметить разработку эффективных каталитических композиций для одновременного пероксидного окисления серо- и азотсодержащих соединений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гибридные композиции на силикагеле, включающие в свой состав катионы имидазолия разного строения и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, активные в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода, содержат в поверхностном

слое Mo и P в атомном соотношении 6–7, если указанная величина близка к теоретической (12), катализаторы менее эффективны.

2. Активность катализаторов на основе катионов имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты в окислении серосодержащих соединений H_2O_2 коррелирует с бренстедовской кислотностью, при окислении же пиридина определяющую роль играет концентрация гетерополианинов на поверхности.
3. Системы на основе формиата, ацетата и сульфата (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната активны в окислении серосодержащих субстратов пероксидом водорода, степень удаления последних зависит от силы исходных кислот.

Степень достоверности. Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена использованием независимых и взаимодополняющих методов исследования и их согласованностью с имеющимися литературными данными, а также наличием ряда публикаций в высокорейтинговых журналах.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в определении целей и задач исследования, систематизировал и проанализировал современную профильную литературу. Личный вклад соискателя включал отработку методик синтеза как индивидуальных ионных производных, так и нанесенных катализаторов на их основе. Им осуществлен подбор физико-химических методов изучения композиций, исследования с использованием СЭМ, ИК-спектроскопии, РФЛА проведены при непосредственном участии соискателя, для прочих, совместно с соавторами - обработка и интерпретация экспериментальных данных. Совместно с научным руководителем проведен анализ полученных данных, сформулированы ключевые выводы и подготовлены публикации, включая материалы докладов для российских и международных конференций. В работах, опубликованных в соавторстве вклад В.С. Горбунова является определяющим и составляет от 40 до 70%.

Апробация работы и публикации. Основное содержание работы в полной мере изложено в 4 публикациях, в том числе 4 статьях (объемом 3,57 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского ин-

декса научного цитирования "eLibrary Science Index" и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ (химические науки).

Результаты были представлены в виде 7 докладов на всероссийских и международных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва 2020, 2022-2024); MENDELEEV 2021, The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (Санкт-Петербург, 2021); VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии (Омск, 2023); X Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2023).

Структура и объём диссертации. Диссертационное исследование включает в себя введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), обсуждение результатов (Глава 3), заключение, выводы, список используемых сокращений, список литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержащих 100 рисунков и 17 таблиц. Библиографический список составляют 232 литературных источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулирована цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов.

В **Главе 1** изложен обзор литературы, в котором рассмотрены методы получения иммобилизованных ионных производных, а также показана, возможность и перспективы их применения в процессах окислительной десульфуризации и деазотирования. Выделены важные свойства композиций состава ИЖ + ГПК, в том числе: кислотность и геометрия углеводородных заместителей в катионе, которые влияют на каталитическую активность в пероксидном окислении.

Вторая глава содержит перечень исходных веществ и материалов, описание используемого оборудования и аппаратуры, методики синтеза гетерогенных композиций и техника проведения каталитических экспериментов.

Получение катализаторов на основе разных катионов имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты (ФМК)

Реакции галогенидов имидазолия с фосфорномолибденовой кислотой проводили в водных растворах в мольном соотношении 3:1, ФМК 1,2-диметил-3-этилимидазолия ($[\text{EMMIm}]_3\text{PMo}$), 1,2-диметил-3-гексилимидазолия ($[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo}$), 1-этил-3-гексилимидазолия ($[\text{HexEIm}]_3\text{PMo}$) выпадали в виде желтых осадков, которые выделяли из раствора и сушили при 80 °С.

Синтез соединений на основе 4-(3-этилимидазолий)-бутансульфоната (бетаина) и ФМК ($[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{PMo}$, $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}$) проводили в растворах HCl (pH=3), смешивая реагенты в мольных соотношениях - 1:1 и 2:1 соответственно. Полученные порошки сушили на воздухе.

Иммобилизацию ионных производных $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo}$, $[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo}$ и $[\text{HexEIm}]_3\text{PMo}$ на силикагель проводили методом суспензионной пропитки в растворе ацетонитрила.

Образцы $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{PMo}/\text{SiO}_2$ и $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$ получали в воде при соотношении производных и силикагеля, обеспечивающем равное содержание бетаина во всех композициях.

Катализатор $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo}/\text{SiO}_2$ получали без предварительного выделения индивидуального соединения, смешивая в водном растворе бетаин, ФМК и SiO_2 в соответствующих соотношениях. Все образцы сушили в термостате при 40 °С в течение 6 часов.

Получение катализаторов на основе бетаина муравьиной, уксусной и серной кислот

Синтез ионных производных на основе безметалльных кислот проводили смешиванием концентрированных кислот с бетаином в мольном соотношении 1:1 без растворителя с промывкой продукта диэтиловым эфиром.

Иммобилизацию ионных соединений на силикагель проводили по методу пропитки из водных растворов, добавляя количество активной фазы, соответствующее составу: 50% [HSO₃-BEIm][HCOO]/SiO₂, 50% [HSO₃-BEIm][CH₃COO]/SiO₂, 50% [HSO₃-BEIm][HSO₄]/SiO₂, 15% [HSO₃-BEIm][HCOO]/SiO₂, 7% [HSO₃-BEIm][HCOO]/SiO₂, 15% [HSO₃-BEIm][HSO₄]/SiO₂, 7% [HSO₃-BEIm][HSO₄]/SiO₂ и 5% [HSO₃-BEIm][HSO₄]/SiO₂ (50, 15, 7 и 5 – содержание ИЖ в образцах в масс.%). Контроль содержания органической фазы катализатора осуществляли с помощью элементного анализа.

Установление структуры образцов и каталитические эксперименты

Идентификацию структуры ионных производных проводили методом ИК-спектроскопии. Структуру (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфонат) подтвердили с помощью ЯМР. Состав и структуру поверхности гетерогенных катализаторов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и масс-спектрометрии в технике поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ). Текстуальные характеристики исследованы адсорбционной порометрией с последующей обработкой экспериментальных данных методами ВЕТ и ВЖН. Содержание молибдена определяли рентгенофлуоресцентным методом. Концентрацию кислотных центров Бренстеда (БКЦ) рассчитывали по спектрам адсорбции пиридина из интенсивности полосы молекул адсорбированного субстрата - 1550 см⁻¹. Общее содержание элементов установили методами рентгено-флуоресцентного (РФЛА) и элементного анализов.

Окисление гетероатомных соединений H₂O₂ (30%) проводили при 60 °С в модельных смесях в изооктане (1 масс.% субстратов) и 0.1 г катализатора, отбирая пробы для анализа методом газожидкостной хроматографии с использованием внутреннего стандарта (нонана). Перед повторным использованием катализатора его вынимали из раствора и промывали. Для оценки вклада адсорбции в суммарную степень удаления субстратов проводили эксперимент без окислителя.

В **Главе 3** представлены результаты физико-химического исследования

композиций и их каталитические свойства, проведено сравнительное исследование каталитического действия образцов на основе производных имидазолия и различных кислот на эффективность окисления гетероатомных субстратов.

Физико-химические и каталитические свойства композиций на основе фосфорномолибденовой кислоты и различных производных имидазолия

Ионные соединения на основе различных производных имидазолия и ФМК представляют собой порошки желтого цвета, синеющие при длительном хранении на воздухе. В их ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в областях 960, 872, 789 см^{-1} , которые соответствуют связям в гетерополианионе $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$: $\nu_{\text{as Mo-O}_d}$, $\nu_{\text{as Mo-O}_b\text{-Mo}}$, $\nu_{\text{as Mo-O}_c\text{-Mo}}$. Валентные колебания имидазольного кольца задетектированы в диапазоне 1600–1500 см^{-1} . Наличие полосы в области 1064 см^{-1} , относящейся к связи P-O_a , свидетельствует о присутствии в системе атома кислорода O_a , который связан с 3 атомами Мо и центральным атомом Р. Структура ГПК при взаимодействии с ИЖ и растворителем не разрушается, так как отсутствует полоса при 675 см^{-1} , относящаяся к $\beta\text{-MoO}_3$.

Из микрофотографий поверхности и карт распределения элементов Р, Мо, N образца $[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ установили, что слой активного компонента на поверхности силикагеля плотный и сплошной, а основные элементы распределены равномерно.

В таблице 1 приведено содержание молибдена по данным РФЛА и СЭМ-ЭДА, а также концентрация кислотных центров. При сравнении данных по общему содержанию Мо и его концентрации во внешнем слое можно заключить, что у трех образцов наблюдается равномерное распределение ионных производных внутри и на поверхности силикагеля, а в $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ активный компонент расположен скорее на внешней поверхности носителя.

С другой стороны, наименьшее содержание Мо в поверхностном слое наблюдали у образцов $[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ и $[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$, так как соответствующие индивидуальные производные в ходе пропитки кремнезема

лучше диспергировались. Напротив, соединение $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo}$ выпадало в осадок даже при интенсивном перемешивании, поэтому крупные частицы не проникали в поры, а концентрировались на внешней поверхности. Наибольшую концентрацию молибдена в объеме образца удалось получить для $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$, поскольку эта соль хорошо растворима в воде.

Таблица 1. Состав и кислотность катализаторов на основе ФМК

Образец	Mo (масс.%, РФЛА)	Mo (масс.%, СЭМ)	БКЦ, (мкмоль/г)
$[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$	2.4	17.4	4
$[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$	3.3	1.7	3
$[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$	2.8	2.1	9
$[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$	5.0	7.5	88

Высокая концентрация БКЦ содержится в образце с сульфогруппой – $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$, а также в системе $[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$, что не коррелирует с количеством гетерополикислоты. Очевидно, вклад в брэнстедовскую кислотность также вносят атомы водорода сульфогруппы и имидазольного кольца.

Из результатов разложения спектров РФЭС полученных образцов установили, что в $\text{Mo}3d$ РФЭС-спектре преобладает состояния с энергией связей компонент $\text{Mo}3d_{5/2}$, соответствующее степени окисления +6. Из соотношений Mo:P (РФЭС), которые составляют: 9:1 ($[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$), 6:1 ($[\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$), 7:1 ($[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$), и 7:1 ($[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$), самое близкое к теоретическому (12:1) - в образце $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$, что подтверждает данные о сохранении в наибольшей степени структуры гетерополианиона на поверхности носителя. Напротив, у образцов с гексил- и бутилимидазолием это соотношение колеблется в диапазоне 7–6:1, что свидетельствует о заметной деструкции гетерополианиона. Данные РФЭС подтверждают вывод о неравномерном распределении металла в образце $[\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$: по соотношению Mo:Si, которое более чем в 5 раз превышает аналогичное для прочих образцов, можно заключить, что активная фаза в нем располагается преимущественно на внешней поверхности.

Результаты исследования образцов методом ХМС согласуются с данными РФЭС и подтверждают вывод о частичной деструкции ГПА. Результаты масс-спектрометрического анализа образцов в режиме регистрации отрицательных ионов показали, что все значимые пики находятся в диапазоне m/z 144 – 2282, при этом большинство сигналов соответствуют ионным кластерам двух типов: $(MoO_3)_n$ и $HPO_3 \cdot (MoO_3)_n$, а также ионам с массами большими, чем у молекулярного иона и имеющим состав $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot (MoO_3)_n$. Необходимо учитывать, что гетерополиокислоты в условиях ХМС анализа подвергаются деструкции, поэтому вывод об устойчивости систем с имидазолом мы делали на основе сравнения спектров катализаторов со спектрами чистой ФМК на поверхности [1].

Поскольку тиофен является наиболее трудноокисляемым сернистым соединением, он был выбран в качестве тестового субстрата наряду с ДБТ и МФС – типичных серосодержащих компонентов топлива. На рисунке 1 представлены результаты экспериментов по удалению тиофена на разных образцах. Лучший результат за 4 часа реакции достигнут на катализаторе $[HexEIm]_3PMo/SiO_2$. Хотя на начальной стадии система с бетаином работает эффективнее, однако в дальнейшем наблюдается заметное торможение, которое может быть обусловлено конкурирующей реакцией разложения H_2O_2 в присутствии переходных металлов, таких как молибден, концентрация которого в этом образце больше.

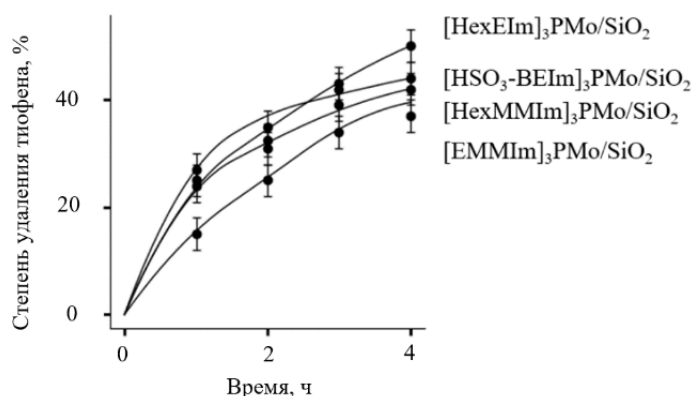


Рисунок 1. Степень удаления тиофена от времени на системах с разными катионами.

Наиболее стабильными в пяти последовательных циклах окисления тиофена оказались $[EMMIm]_3PMo/SiO_2$ и $[HexMMIm]_3PMo/SiO_2$ (Рисунок 2). Для $[EMMIm]_3PMo/SiO_2$ такое поведение можно объяснить низкой растворимостью исходного ионного производного и в полярной, и в неполярной

среде, что хоть и привело к нарушению равномерности распределения активного компонента на поверхности и в объеме, но значительно затруднило вымывание в ходе окислительной реакции. Интересно, что наиболее заметным является снижение активности от цикла к циклу для катализаторов с наибольшим количеством БКЦ. Возможно, в ходе испытаний эти центры подвергаются необратимым превращениям, например, блокируются продуктами реакции или непрореагировавшим субстратом.

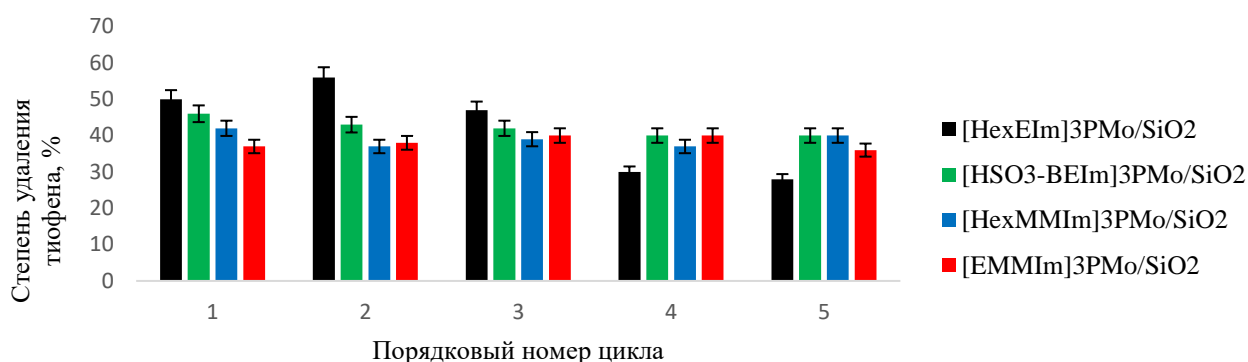


Рисунок 2. Степень удаления тиофена в пяти циклах на катализаторах с разными катионами

На рисунке 3 представлены зависимости степени удаления МФС и ДБТ. Порядок активности катализаторов аналогичен тому, который наблюдали для тиофена.

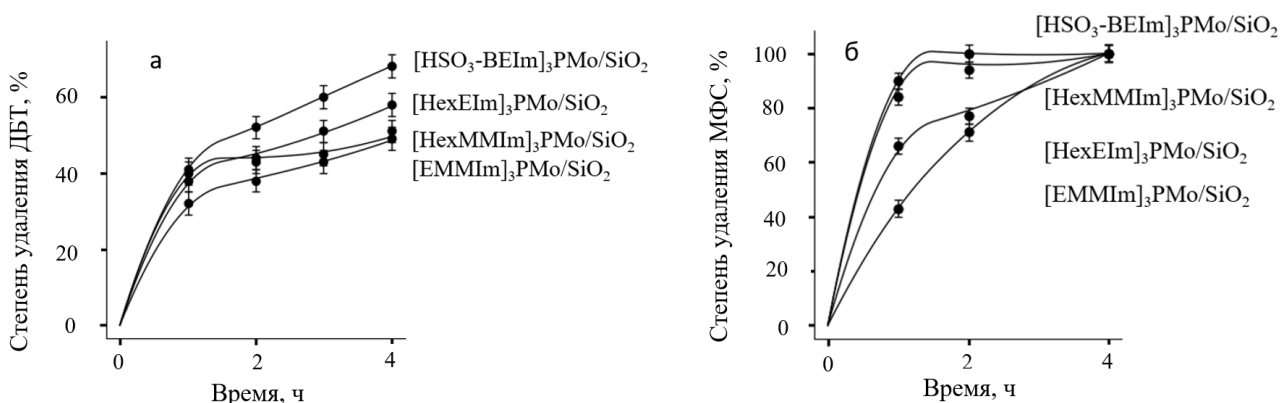


Рисунок 3. Степень удаления ДБТ (а), МФС (б), на катализаторах с разными катионами.

Известно, что окисление на гетерополикислоте (ГПК) проходит с образованием пероксокомплексов, а наиболее благоприятные условия их возникновения наступают при частичной деструкции гетерополианиона [2], этим объясняется низкая активность [EMMIm]₃PMo/SiO₂ – в нем атомное соотношение Мо:Р близко к теоретическому. Из анализа зависимости $W_{уд}$.

(начальной скорости удаления серы к концентрации субстрата) от соотношения Мо:Р (Рисунок 4) видно, что наиболее активны катализаторы с большей

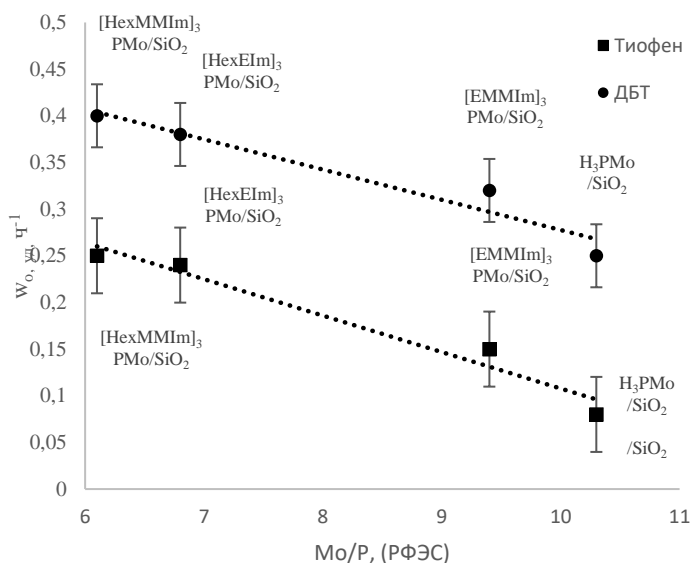


Рисунок 4. Влияние атомного соотношения Мо/Р по данным РФЭС на скорость десульфуризации катализаторами с разными катионами.

Результаты для системы на основе бетаина отклоняются от зависимости: соотношение молибдена к фосфору близко к 7 но активность выше, по всей видимости, из-за вклада большей концентрации кислотных центров. Согласно литературным данным, окисление сернистых производных в подобных системах ускоряется при введении кислоты [3], поэтому важную роль играет и брэнстедовский кислотный центр. В катализаторах $[\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ и особенно $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$ БКЦ есть как в катионе, так и в анионе. На основании полученного ряда активности в окислении серных субстратов: $[\text{HSO}_3\text{BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{HexEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{HexMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > [\text{EMMIm}]_3\text{PMo/SiO}_2$, можно заключить, что значения брэнстедовской кислотности коррелируют с активностью систем. Для подтверждения механизма взаимодействия использовали метод ИК-спектроскопии: регистрировали сигналы тиофена, ионного производного бетаина с серной кислотой и продукта их реакции в диапазоне $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Из анализа разностного спектра, установили, что поглощение при 713 см^{-1} относится к деформационным С–С–Н колебаниям связей в тиофеновом кольце. Появление же дополнительной полосы 732 см^{-1} свидетельствует об искажении планарной структуры тиофена за счет взаимодействия между ароматическим кольцом и брэнстедовским центром в катионе или анионе [4]. В присутствии соединения ФМК синергический

эффект этого искажения с функцией каталитического окисления гетерополианиона делает активацию субстрата эффективнее.

На рисунке 5 представлены данные по окислению пиридина. Видно, что в данном случае определяющую роль играет общая концентрация металла в катализаторе. Возможно, молекулы пиридина уже в начале реакции блокируют БЦК из-за своей основности, поэтому кислые центры не вносят заметного вклада.

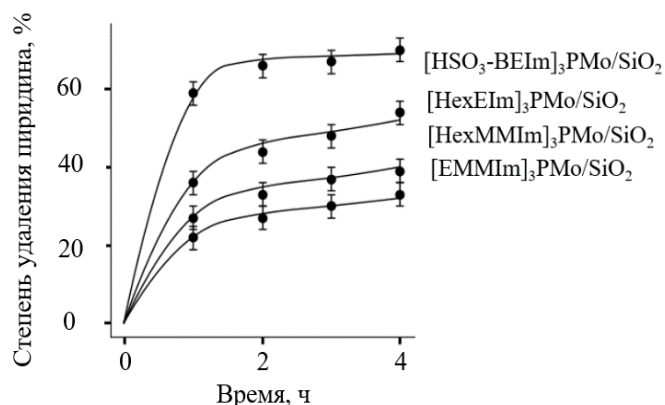


Рисунок 5. Степень удаления пиридина на катализаторах с разными катионами.

В реальных нефтяных продуктах содержатся одновременно как азотистые, так и сернистые соединения, поэтому с практической точки зрения полезно получить универсальную каталитическую систему. Проанализировав результаты окисления смесей, в которых одновременно находятся тиофен и пиридин, установили, что в случае системы с низкой кислотностью и минимальным количеством металла [EMMIm]₃PMo/SiO₂ имеет место ускорение реакции с пиридином в смеси. Поскольку, продуктом окисления тиофена является серная кислота, а реакция в моносубстрате протекала медленно, появление даже небольшого количества кислоты и её взаимодействие с пиридином вносит заметный вклад в его конечную степень удаления. Иная зависимость наблюдается для системы с бетаином, которая обладает не только наибольшим количеством металла, но и максимальной кислотностью. Установлено существенное торможение реакции с пиридином в смеси, по сравнению с исходным раствором. Вероятно, этот эффект также можно связать с образованием серной кислоты в системе, которая возможно блокирует активные в окислении пиридина оксометаллатные центры и снижает общую степень удаления, которая все равно остается на высоком уровне.

Таким образом, каталитические системы, состоящие из имидазольных ИЖ с разной кислотностью и геометрией углеводородных заместителей и

фосфоромолибденовой кислоты по-разному ведут себя в каталитических реакциях. В реакциях окисления сернистых производных важную роль играют БКЦ, способствуя более глубокой переработке, однако для пиридина большее значение имеет концентрация металла в катализаторе.

Физико-химические и каталитические свойства образцов на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и различных анионов

Образцы индивидуальных ИЖ на основе на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и серной, муравьиной и уксусной кислот представляли собой вязкие бесцветные жидкости. Основным маркером в ИК-спектрах, указывающим на формирование ИЖ в результате протонирования сульфогруппы в бетаине, является появление полосы поглощения при 880 см^{-1} , относящейся к колебаниям связи S-OH группы SO_3H в сульфокислотах. Закономерно, что она обладает наибольшей интенсивностью в сернокислотном производном ($[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]$), а в случае с органическими кислотами фиксируется как часть широкой полосы в области $820\text{-}890\text{ см}^{-1}$ из-за перекрывания с полосой поглощения деформационных колебаний карбоксильной группы как в протонированной, так и в депротонированной форме. В спектре сернокислотного образца следует отметить достаточно широкую полосу при $900\text{-}950\text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям сульфат- и гидросульфат анионов в кислотном остатке.

Следует отметить, что помимо структуры аниона, также варьировали и количество активной фазы на поверхности для всех систем, получив серии образцов с содержанием ионного производного 7, 15 и 50%.

На рисунке 6 представлены зависимости степеней удаления модельных субстратов от времени на катализаторах с максимальной концентрацией активной фазы. Видно, что в случае метилфенилсульфида все композиции позволяют достичь его полного удаления спустя 40 минут. Для тиофена наиболее эффективен образец $50\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$. Важно отметить, что по мере возрастания концентрации ИЖ растет и кислотность образцов, однако надежные данные получены лишь для ИЖ с серной кислотой: в ряду $50\%[\text{HSO}_3\text{-}$

BEIm][H₂SO₄]/SiO₂, 15% [H₂SO₃-BEIm][H₂SO₄]/SiO₂, 7% [H₂SO₃-BEIm][H₂SO₄]/SiO₂ – кислотность составляет 747, 216, 94 мкмоль/г соответственно.

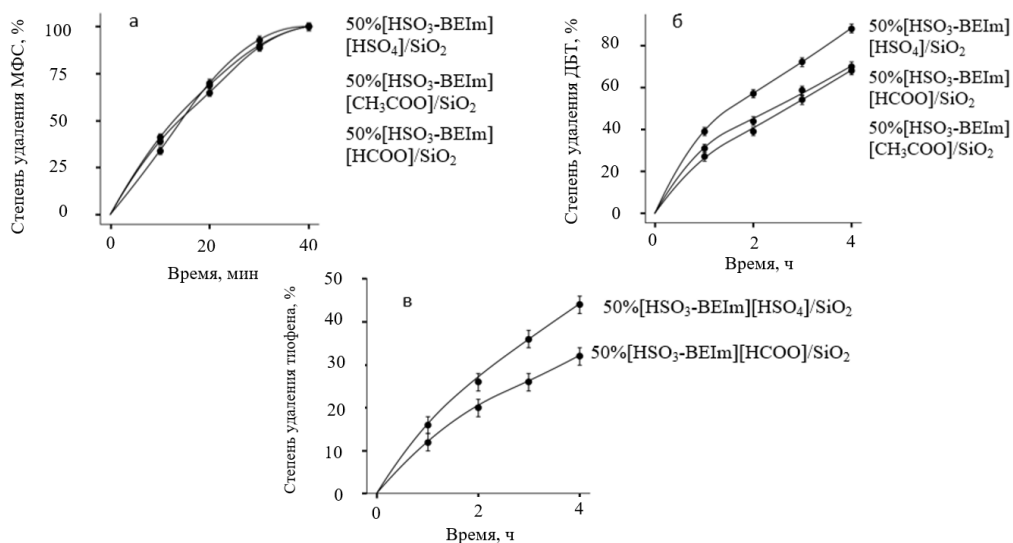


Рисунок 6. Степень удаления МФС (а), ДБТ (б) и тиофена (в) от времени на катализаторах с высоким содержанием ИЖ.

Для систем на основе органических кислот предшествующая анализу пробоподготовка, которая заключалась в вакуумировании и прогревании образцов, приводила к деструкции ИЖ и удалению легкокипящих продуктов, следовательно, измерение кислотности не давало надежных результатов.

Наиболее эффективные системы с разными кислотами и максимальной концентрацией активной фазы протестированы на стабильность в нескольких последовательных циклах окисления ДБТ и МФС. На всех катализаторах удалось добиться полного окисления МФС в течение пяти циклов. Данные по дибензотифену показывают, что все три композиции стабильны, но степень удаления на 50% [H₂SO₃-BEIm][HCOO]/SiO₂ и 50% [H₂SO₃-BEIm][H₂SO₄]/SiO₂ значительно выше, чем на производном уксусной кислоты.

Таким образом, главное преимущество катализаторов на основе иммобилизованных производных (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и серной, уксусной или муравьиной кислот заключается в отсутствие соединений переходных металлов. Благодаря адсорбции на поверхности носителя активные в катализе брэнстедовские кислотные центры находятся в связанной форме, что ограничивает их переход в процессе реакции в жидкую фазу, поэтому системы ме-

нее коррозионно-активны по сравнению с исходными органическими и минеральной кислотами. Тем не менее, аналогичные катализаторы на основе ФМК оказались более эффективными, поэтому следующий этап работы был посвящен более детальному изучению их структуры и каталитических свойств.

Физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе (4-(3`-этилимидазолий)-бутансульфоната и фосфорномолибденовой кислоты: концентрационные зависимости

Для установления влияния состава производных на основе бетаина и фосфорномолибденовой кислоты на катализ, получены образцы на силикагеле с их разным мольным соотношением, но постоянным количеством бетаина. Для сравнения синтезировали аналогичный образец на основе серной кислоты (5% [HSO₃-BEIm][HSO₄]/SiO₂). В таблице 2 приведены данные РФЛ анализа и кислотность полученных катализаторов.

Таблица 2. Результаты элементного анализа и кислотность катализаторов с разным количеством ФМК, безметалльного катализатора сравнения.

Катализатор	Мо (масс. %)	БКЦ, мкмоль/г
[HSO ₃ -BEIm]H ₂ PMo/SiO ₂	9	57
[HSO ₃ -BEIm] ₂ HPMo/SiO ₂	5	88
[HSO ₃ -BEIm] ₃ PMo/SiO ₂	2.4	39
5% [HSO ₃ -BEIm][HSO ₄]/SiO ₂	-	83

Из анализа данных по кислотности видно, что количество БКЦ наибольшее при среднем содержании Мо ([HSO₃-BEIm]₂HPMo/SiO₂), что соответствует мольному соотношению ГПК к бетаину 1:2: в этом случае концентрация гетерополикислоты составляет 45 мкмоль/г, а кислотность – 88 мкмоль/г. При переходе к образцу [HSO₃-BEIm]H₂PMo/SiO₂, в котором выше концентрация ГПК, по-видимому, происходит частичная блокировка доступных для адсорбции пиридина кислотных центров, что подтверждается уменьшением удельной площади поверхности, объема и диаметра пор. В результате при концентрации ГПК на поверхности 80 мкмоль/г, кислотность составила лишь 57 мкмоль /г.

Напротив, уменьшение концентрации молибдена с 5 до 2.4% приводит к пропорциональному изменению БКЦ от 88 до 39 мкмоль/г.

На рисунке 7 представлены зависимости степени удаления тиофена от времени на исследованных катализаторах, а также в присутствии 5% $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$ с и без H_2O_2 . Видно, что наибольшую активность в окислении тиофена проявляет катализатор $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo}/\text{SiO}_2$. Образец $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]\text{H}_2\text{PMo}/\text{SiO}_2$, несмотря на высокое количество металла в составе, оказался менее эффективным: на начальном участке скорости реакций близки, однако в дальнейшем заметно торможение реакции. Такую закономерность можно объ-

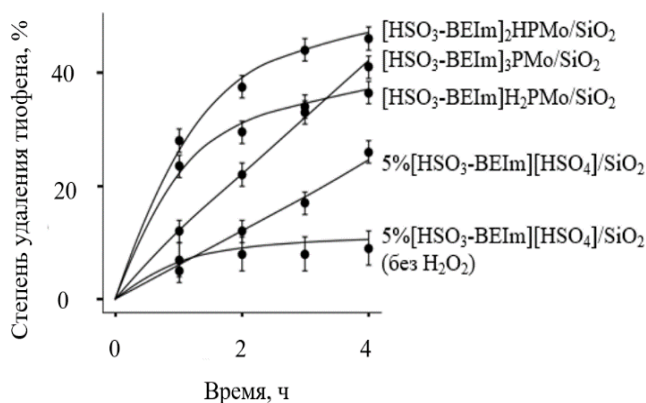


Рисунок 7. Степень удаления тиофена от времени на катализаторах с бетаином.

яснить тем, что в системе, наряду с целевой реакцией, протекает разложение пероксида водорода, т.е. увеличение содержания молибдена на поверхности не приводит к возрастанию конверсии субстрата, а наоборот, приводит к ускорению побочной реакции. Напротив, в случае катализаторов 5% $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$ или $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo}/\text{SiO}_2$, т.е. в отсутствие или при низком содержании переходного металла, торможение реакции за первые 3 часа не наблюдается. Наименьшую активность проявляет 5% $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$, поскольку в нем присутствуют активные центры только одного типа - брэнстедовские.

Из анализа степени удаления тиофена в трех последовательных циклах окисления установили, что катализаторы на основе молибдена устойчивы – после незначительного падения активности во втором цикле к третьему работали стабильно, при этом катализатор 5% $[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$ полностью дезактивировался.

На рисунке 8 приведены зависимости степени удаления других субстратов от времени для разных каталитических систем. Для пиридина и ДБТ, так

же, как и для тиофена, проведены испытания и в отсутствие пероксида водорода для определения вклада адсорбции в общую десульфуризацию.

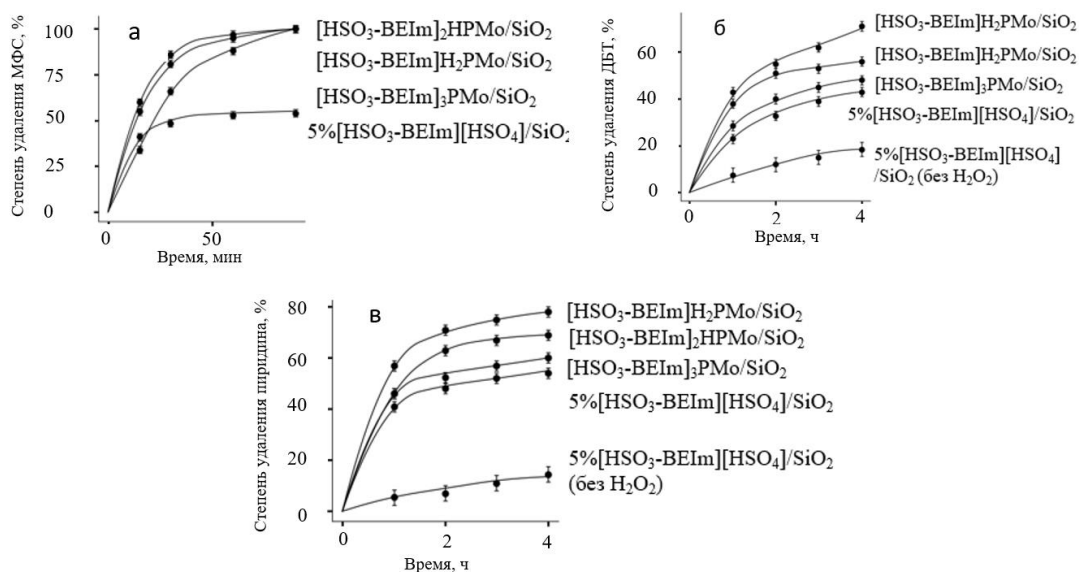


Рисунок 8. Степень удаления МФС - (а), ДБТ – (б), пиридина – (в) от времени на катализаторах с бетаином.

Из анализа приведенных кривых следует, что для серосодержащих субстратов наблюдается уже отмеченная ранее зависимость активности катализаторов:

$[\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{HPMo/SiO}_2 > [\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_2\text{H}_2\text{PMo/SiO}_2 > [\text{HSO}_3\text{-BEIm}]_3\text{PMo/SiO}_2 > 5\%[\text{HSO}_3\text{-BEIm}][\text{HSO}_4]/\text{SiO}_2$, т.е. в ряду катализаторов на основе ГПК наиболее активной оказалась система с максимальным содержанием БКЦ. В то же время для пиридина рост эффективности коррелирует с содержанием молибдена на поверхности, и кислотность не оказывает заметного влияния на степень его удаления (Рисунок 8(в), 9) вследствие прочной адсорбции на кислотных центрах, поэтому активность определяется только содержанием гетерополианионов.

Таким образом, получена серия эффективных катализаторов окисления серосодержащих и азотистых соединений на основе бетаина и серной или фосфомолибденовой кислот, с разным содержанием активной фазы на поверхности носителя, которые сочетают в себе, помимо каталитических, функции экстрагента и адсорбента. Установлено, что увеличение количества гетерополи-кислоты приводит к нелинейному изменению кислотности: наибольшая кон-

центрация бренstedовских кислотных центров наблюдается у катализатора со средним содержанием гетерополикислоты.

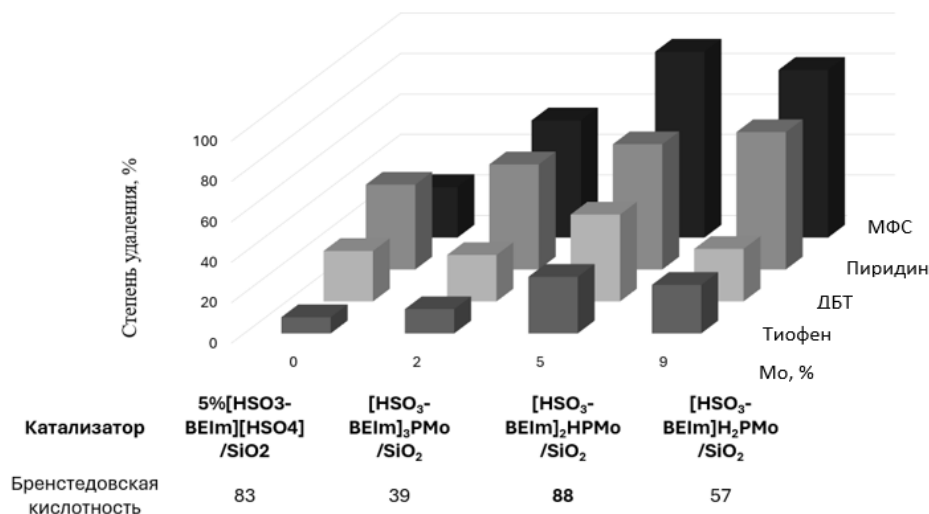


Рисунок 9. Влияние кислотности и содержания металла в катализаторах на степень удаления субстратов за 1 час (МФС – 30 мин).

Из анализа измеренной активности полученных гетерогенных образцов в пероксидном окислении тиофена, дибензотиофена и метилфенилсульфида следует, что степень удаления серосодержащих соединений коррелирует с концентрацией бренstedовских кислотных центров на поверхности. Однако степень удаления пиридина определяется в первую очередь содержанием гетерополикислоты.

В **Заключении** представлены общие итоги исследования, основные выводы и перспективы дальнейшей разработки.

Заключение

Таким образом, в работе получены каталитические системы для пероксидного окисления S- и N-соединений на основе различных катионов имидазолия и анионов сильных минеральных и органических кислот, иммобилизованные на силикагель. В ходе синтеза варьировали состав катиона: использовали производные имидазолия с заместителями различной природы в том числе содержащий сульфогруппу, а также состав аниона, что позволило предложить и безметалльные композиции, которые проявили высокую активность в окислении серосодержащих субстратов. В случае фосфорномолибденового катализа-

тора, подробно исследовали влияние соотношения производного имидазолия и кислоты, что позволило оптимизировать систему и получить наиболее эффективный катализатор, содержащий среднее количество ФМК, но при этом, обладающий максимальной брэнстедовской кислотностью. В ходе иммобилизации композиций данного типа происходит частичная деструкция гетерополикислоты, что положительно влияет на катализ.

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие основные **результаты и выводы**:

1. Получены катализаторы пероксидного окисления гетероатомных субстратов на основе фосфоромолибденовой кислоты и катионов имидазолия разного строения, отличающихся размером и положением углеводородных заместителей (C_1-C_6), а также наличием сульфогруппы. Присутствие C_6 алкильных заместителей в катионе улучшает растворимость и позволяет получить катализатор с равномерным распределением активной фазы, в котором гетерополианионы находятся в частично разрушенном состоянии, что положительно сказывается на каталитических свойствах.
2. На катализаторах, имеющих в своем составе сульфозамещенный имидазол и $H_3PMo_{12}O_{40}$, при совместном окислении тиофена и пиридина их конверсия снижается по сравнению с растворами, содержащими только один субстрат. В случае композиций без (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната) степени удаления меняются незначительно.
3. Активность систем на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната) и кислот в окислении H_2O_2 сернистых соединений зависит от силы исходных кислот: серная > муравьиная > уксусная.
4. Сравнительный анализ катализаторов на основе (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната) и $H_3PMo_{12}O_{40}$, отличающихся мольным соотношением, в окислении гетероатомных субстратов показал, что в реакции с пиридином определяющую роль играет концентрация гетерополикислоты, а для сернистых соединений – брэнстедовские кислотные центры.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки

В работе подробно изучены закономерности пероксидного окисления индивидуальных сернистых и азотистых соединений, на гетерогенных каталитических системах, имеющих в своем составе брестедовские и оксометаллатные центры, которые могут быть использованы для прогнозирования каталитической активности подобных гетерогенных композиций в реакциях удаления соединений серы и азота из моторного топлива. На примере систем на основе катиона бетаина и аниона серной кислоты показано, что с применением последующей экстракции окисленных форм сернистых соединений возможно снизить их количество в дизельной фракции с 1080 ppm до менее 10 ppm, полученное таким образом топливо соответствует самым жестким и современным экологическим стандартам. На практике показано, что исследованные высокоэффективные и стабильные катализаторы подходят для процесса одновременного пероксидного окисления серо- и азотсодержащих соединений.

В ходе будущих исследований можно порекомендовать более детально изучить кинетику разложения пероксида водорода в присутствии катализатора на основе бетаина и фосфорномолибденовой кислоты, это позволит подобрать оптимальную концентрацию окислителя и свести материальный баланс процесса, что действительно необходимо для перехода к опытно-промышленным испытаниям полученных композиций.

Цитируемая литература

1. Minenkova I.V., Emelyanov A.M., Tarkhanova I.G., Buryak A.K. Using Laser Desorption/Ionization to Study Heteropoly Acids // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98. – P. 742–750.
2. Ortiz-Bustos J., Pérez Y., Hierro I.D. Structure, stability, electrochemical and catalytic properties of polyoxometalates immobilized on choline-based hybrid mesoporous silica // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – Vol. 321. – P. 111128.
3. Chen L., Guo S., 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.
4. Zhang B., Jiang Z., Li J., Zhang Y., Lin F., Liu Y., Li C. Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation for ultra-deep desulfurization of fuels // Journal of Catalysis. – 2012. – Vol. 287. – P. 5–12.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. **Горбунов В.С.**, Брыжнин А.А., Попов А.Г., Тарханова И.Г. Имобилизованные кислотные катализаторы в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 6.– С.858–868. 0.75 п.л. Вклад автора 70%. EDN: JGTWEN. Импакт-фактор 1.3 (РИНЦ)

Gorbunov V.S., Bryzhin A.A., Popov A.G., Tarkhanova I.G. Immobilized Acid Catalysts in the Oxidation of Sulfur-Containing Compounds with Hydrogen Peroxide // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61, № 11.– pp.1260–1269. 0.75 п.л. / Вклад автора 70%. EDN: ORHCFM. Импакт-фактор 1.1 (JIF)

2. **Gorbunov V.S.**, Buryak A.K., Oskolok K.V., Popov A. G., Tarkhanova I.G. Supported Ionic Liquid Catalysts for the Oxidation of S- and N-Containing Compounds—The Effect of Bronsted Sites and Heteropolyacid Concentration // Catalysts. – 2023. – Vol. 13, №4. – P.664. 1.26 п.л. / Вклад автора 70%. EDN: DOXZII. Импакт-фактор 4.0 (JIF)

3. **Gorbunov V.S.**, Zelikman V.M., Ivanin I.A., Krasovsky V.G., Oskolok K.V., Popov A.G., Tarkhanova I.G. Catalytic Properties of Immobilized Imidazolium Phosphomolybdates in the Peroxide Oxidation of Sulfur- and Nitrogen-Containing Compounds: Influence of the Structure of the Cation // Kinetics and Catalysis. – 2024. – Vol. 65, № 3. – pp.242–250. 0.75 п.л. / Вклад автора 60%. EDN: PEKIXN. Импакт-фактор 1.4 (JIF)

4. Тарханова И.Г., Миненкова И.В., **Горбунов В.С.**, Зеликман В.М., Красовский В.Г., Маслакова К.И., Буряк А.К. Катализаторы типа SILP на основе $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: состав гетерополианионов по данным масс-спектрометрии и активность в окислении серосодержащих субстратов // Журнал физической химии. – 2024. – Т. 98, № 12. –С.56–63. 0.81 п.л. / Вклад автора 40%. EDN: EOJWMY. Импакт-фактор 1.1 (РИНЦ)

Tarkhanova I.G., Minenkova I.V., **Gorbunov V.S.**, Zelikman V.M., Krasovskii V.G., Maslakov K.I., Buryak A.K. SILP Type Catalyst Based on $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: Composition of Heteropolyanions According to Mass Spectrometry Data and Activity // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98, № 12. – pp.2727–2734. 0.81 п.л. / Вклад автора 40%. EDN: RTUIOY. Импакт-фактор 0.8 (JIF)