

УДК 66.094.3.097

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С БРЕНСТЕДОВСКИМИ КИСЛОТНЫМИ ЦЕНТРАМИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА

А.В. Акопян*, Е.А. Есева, П.Д. Поликарпова, А.А. Кедало, А.В. Анисимов

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа; *e-mail: arvchem@yandex.ru)

Иммобилизованные ионные жидкости с брэнстедовской кислотностью, содержащие фрагменты никотиновой и фосфорномолибденовой кислот синтезированы двумя методами: суспензионной пропитки и химической иммобилизации. Полученным катализаторам дана характеристика с помощью методов низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, элементного анализа и просвечивающей электронной микроскопией. Найдены условия исчерпывающего окисления дибензотиофена (30 мин, мольное соотношение пероксида водорода и дибензотиофена 6:1, массовая доля катализатора 0,5%, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Катализаторы, полученные методом пропитки, теряют свою активность после регенерации, а катализаторы, полученные методом химической иммобилизации, сохраняют свою активность как минимум после пяти циклов окисления-регенерации.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, иммобилизованные ионные жидкости, дибензотиофен, пероксид водорода, фосфорномолибденовая кислота.

Источником более 80% мировых энергетических ресурсов в настоящее время служит ископаемое сырье, потребность в котором растет с каждым годом. Добываемая нефть и жидкие продукты переработки каменного угля содержат значительное количество гетероатомных соединений, в том числе сернистых, которые оказывают наиболее негативное влияние на качество сырья, затрудняют его переработку, а также вызывают негативные экологические последствия [1, 2]. Тенденция к увеличению содержания общей серы в добываемых нефтях делает особенно актуальным поиск технологий, направленных на усовершенствование существующих, а также разработку новых решений, позволяющих снижать до минимально возможного уровня содержание серы в получаемых продуктах и устранять негативное воздействие сернистых соединений на окружающую среду [3]. Поэтому параллельно с совершенствованием традиционных гидропроцессов (гидроочистка, гидрокрекинг) интенсивно идут поиски безводородных методов снижения содержания серы в нефтяных фракциях [3, 4]. Среди альтернативных безводородных процессов сероочистки наибольшее распространение получил метод окислительного обессеривания, который позволяет в относительно мягких условиях окисления (атмосферное давление, температура до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) проводить полное удаление сернистых

соединений. Кроме того, данный процесс не требует для его реализации высокого давления водорода, что особенно важно для малотоннажных нефтеперерабатывающих предприятий, где отсутствует возможность эксплуатации комплекса гидроочистки [2].

Соединения молибдена, вольфрама и ванадия хорошо известны в качестве активной составляющей катализаторов окисления органических субстратов пероксидом водорода в двухфазной системе за счет образования активных пероксокомплексов [5, 6]. В таких системах катализатор и окислитель находятся в водной фазе, а субстрат – в углеводородной. Для эффективного проведения процесса необходимо использовать специальные межфазные переносчики, которые позволят интенсифицировать процесс и избежать разложения пероксида водорода. Преодоление фазовых ограничений может быть успешно реализовано с помощью ионных жидкостей, которые применяются в исчерпывающем окислении серосодержащих соединений [7–9] в качестве растворителя и экстрагента серосодержащих соединений [9–11]. Кроме того, все больший интерес представляет использование ионных жидкостей в качестве катализаторов окисления сернистых соединений, что позволяет существенно снизить количество используемой в процессе ионной жидкости без ухудшения показателей [12–14].

Ионные жидкости, содержащие кислотные центры, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления сернистых соединений, представляющих собой основания Льюиса [15–18], но эффективное использование таких катализаторов может быть реализовано только при их регенерации и дальнейшем повторном использовании, что возможно при переходе к гетерогенно-каталитическим системам.

При переходе к гетерогенным системам очень важен выбор носителя, который определяет текстурные характеристики катализатора, его сорбционные свойства и, как следствие, селективность по целевым продуктам. Наличие брэнстедовских кислотных центров в твердом носителе позволяет повысить активность катализатора при окислении серосодержащих соединений, являющихся основаниями Льюиса [19]. В качестве таких носителей наибольшее распространение получили оксиды металлов [20], полимерные материалы [21], цеолиты [22] и мезопористые носители [23].

Известно успешное применение иммобилизованной ионной жидкости для процесса окислительного обессеривания [24], в котором была использована ионная жидкость с катионом пиридиния и анионом фосфоромолибдата, нанесенная на графитовую подложку. Ее применение позволило достигнуть 100%-й конверсии дибензотиофена при сохранении активности в течение шести рециклов. Ионные жидкости, иммобилизованные на поверхность мезопористого носителя SBA-15, сохраняют свою каталитическую активность после 10 циклов, позволяют достигать 100%-й конверсии дибензотиофена и удалять до 89% общей серы из реальной дизельной фракции [25]. Ионные жидкости могут быть также нанесены на металлоорганические каркасы и использованы для исчерпывающего обессеривания модельной смеси, содержащей дибензотиофен, в течение шести циклов [26].

В настоящей работе содержащая в катионе фрагмент никотиновой кислоты ионная жидкость, ранее показавшая высокую активность при окислении сернистых соединений в жидкой фазе [27], была нанесена на мезопористый оксид кремния MCM-41, который широко используется в качестве носителя для катализаторов окисления серосодержащих соединений [3, 23]. Нанесение проводили методами пропитки и химической иммобилизации с предварительной пришивкой фрагмента никотиновой кислоты к поверхности носителя.

Экспериментальная часть

Для синтеза носителей и катализаторов были использованы следующие реактивы: этиловый эфир никотиновой кислоты (99%, «Sigma Aldrich»), 1-бромбутан (99%, «Sigma Aldrich»), соляная кислота (37%, «Сигма-Тэк»), фосфоромолибденовая кислота ($H_7PMo_{12}O_{42}$, 99%, «Sigma Aldrich»), 1-гексадецилтриметиламмоний бромид ($C_{19}H_{42}BrN$, 98%, «ABCR»), водный раствор аммиака (25%, «Сигма-Тэк»), тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%, «Sigma Aldrich»), никотиновая кислота (99%, «Chemical Line»), 3-хлорпропил триэтоксисилан ($Si(OEt)_3PrCl$, 95%, «Sigma Aldrich»). Для приготовления модельных смесей сернистых соединений применяли: дибензотиофен (ДБТ, 98%, «Sigma Aldrich»), и додекан в качестве растворителя (99%, «Sigma Aldrich»). В качестве окислителя был использован пероксид водорода (H_2O_2 , 50%, «Prime Chemicals Group»).

Синтез мезопористого силиката типа MCM-41

Синтез мезопористого силиката типа MCM-41 проводили согласно [28]: 0,025 моль органического темплата 1-гексадецилтриметиламмоний бромида растворяли в дистиллированной воде (23,5 моль) с добавлением водного раствора аммиака (0,9 моль). К полученному раствору в течение 30 мин добавляли тетраэтоксисилан (0,16 моль) и перемешивали при комнатной температуре 24 ч, затем реакционную смесь выдерживали при 100 °С в течение 24 ч. Полученный белый осадок отфильтровывали, промывали водой до отсутствия ионов брома и высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Далее осадок выдерживали в сушильном шкафу последовательно по 4 ч при температуре 80, 90, 100 и 110 °С, а затем прокаливали на воздухе (550 °С, 5 ч) при скорости нагрева 5 °С/мин.

Синтез ионной жидкости

Стадия 1. Реакцию кватернизации проводили по модифицированной методике [29]. Смесь стехиометрических количеств этилового эфира никотиновой кислоты и 1-бромбутана перемешивали при 100 °С в течение 20 ч до образования гомогенной смеси. Полученное вещество (1) промывали бензолом, затем растворяли в метаноле, раствор промывали петролейным эфиром. Метанол отгоняли, полученный осадок сушили в течение 24 ч. Выход 88%.

^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц): $d = 0.9$ (т, 3H), 1.28–1.39 (м, 5H), 1.88–1.92 (м, 2H), 4.41–4.46 (м, 2H), 4.71–4.75 (т, 2H), 8.28–8.31 (т, 1H), 8.96–8.99 (д, 1H), 9.35–9.37 (д, 1H), 9.64 (с, 1H). ^{13}C ЯМР $d = 163.1, 149.3, 148.4, 146.7, 127.2, 126.7, 63.6, 60.9, 30.3, 19.5, 14.21, 13.1$ ppm. ESI-MS: $m/z = 208$ [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COOC}_2\text{H}_5$] $^+$.

Стадия 2. Гидролиз продукта кватернизации (1) проводили действием избытка 37%-го водного раствора соляной кислоты при нагревании в течение 15 мин. Растворитель отгоняли в вакууме, полученное вещество (2) промывали ацетоном и диэтиловым эфиром и сушили в течение 24 ч. Выход 59% (рис. 1).

^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц): $d = 0.88$ –0.92 (т, 3H), 1.27–1.32 (м, 2H), 1.86–1.93 (м, 2H), 4.68–4.72 (т, 2H), 8.24–8.28 (т, 1H), 8.93–8.95 (д, 1H), 9.29–9.31 (д, 1H), 9.59 (с, 1H). ^{13}C ЯМР $d = 165.1, 148.1, 149.4, 146.7, 128.2, 126.7, 64.7, 30.3, 19.5, 12.9$ ppm. ESI-MS: $m/z = 180$ [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COOH}$] $^+$. $pK_a = 0,2$.

Синтез катализатора НРМо-НК/МСМ-41

Катализатор НРМо-НК/МСМ-41 (содержащий остатки никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, полученный методом пропитки) получали суспензионной пропиткой аналогично методике [30]. К водной суспензии МСМ-41 по каплям добавляли рассчитанное количество растворенной в воде ионной жидкости (2) и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. К получившейся смеси (3) добавляли водный раствор фосфорномолибденовой кислоты и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем температуру поднимали до 60 °С и перемешивали еще 6 ч. Получившейся осадок центрифугировали, промывали водой до отсутствия ионов брома в маточном растворе и выдерживали в сушильном шкафу последовательно по 4 ч при 80, 90, 100 и 110 °С (рис. 2).

Синтез катализатора НРМо/МСМ-41

Фосфорномолибденовую кислоту наносили на немодифицированный МСМ-41 методом пропитки. МСМ-41 добавляли к раствору фосфорномолибденовой кислоты в дистиллированной воде и упаривали, постоянно перемешивая при 60 °С. Затем смесь сушили для полного удаления воды в течение 24 ч при 80–110 °С.

Синтез катализатора НРМо-НК-МСМ-41

Катализатор НРМо-НК-МСМ-41 получали пу-

тем химической иммобилизации на поверхность носителя.

Стадия 1. В круглодонную колбу помещали 1 г сухого МСМ-41, добавляли 0,25 г 3-1-хлорпропилтриэтоксисилана и 50 мл сухого толуола в качестве растворителя. Реакционную смесь перемешивали при 100 °С в течение 16 ч. Полученный осадок (4) отфильтровывали, промывали дихлорметаном (три раза по 25 мл) и высушивали на ротационном испарителе в течение 10 ч.

Стадия 2. В круглодонную колбу помещали 50 мл сухого толуола в качестве растворителя, вещество (4) и 0,128 г никотиновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали при 100 °С в течение 36 ч. Продукт кватернизации (5) отфильтровывали, промывали этиловым спиртом (два раза по 10 мл) и сушили на ротационном испарителе 24 ч (рис. 3).

Стадия 3. В круглодонной колбе смешивали продукт кватернизации (5) и фосфорномолибденовую кислоту, растворенную в 5 мл воды. Смесь интенсивно перемешивали при 60 °С в течение 2 ч. Затем осадок отделяли и проводили повторный ионный обмен в тех же условиях. Полученный катализатор промывали водой до полного удаления остатков фосфорномолибденовой кислоты и высушивали на ротационном испарителе 24 ч.

Окисление модельной смеси на основе дибензотиофена

Окисление смеси, представляющей собой раствор дибензотиофена в додекане с содержанием общей серы 500 ppm, проводили по следующей методике: модельную смесь (5 мл) нагревали до температуры реакции, затем при перемешивании со скоростью 650 об/мин добавляли 0,004–0,018 г катализатора и 7–21 мкл 50%-го раствора перекиси водорода (из расчета соотношения [O] : S = 2:1–6:1).

Регистрацию спектров ЯМР синтезированных ионных жидкостей проводили на спектрометре «Brucker AVANCE-II 400» с магнитным полем 9,4 Тс, что соответствует рабочим частотам $\nu^{27}\text{Al} = 104,23$ МГц. Спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al записывали для воздушно-сухих образцов при вращении под магическим углом (54,7°) с частотой 12 кГц и использованием 4 мм ZrO₂ ВМУ-ротора. В качестве внешнего стандарта (0 м.д.) использовался 1 М водный раствор Al(NO₃)₃. Для регистрации спектров использовали одноимпульсную последовательность (15°-импульс). Период повторения импульсной последователь-

ности составлял 0,5 с, проведено 8192 повторов. Спектроскопию ЯМР использовали для подтверждения состава ионных жидкостей, содержащих в катионе фрагмент никотиновой кислоты.

Элементный состав определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом с использованием рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра «ARL Perform'X» (Thermo Fisher Scientific, New Wave). Порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты и накрывали лавсановой пленкой, прижимая ее оправой в виде кольца к кювете.

Характеристики пористой структуры образцов определяли на анализаторе «Gemini VII 2390» (V1.02 t) фирмы «Micromeritics» по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 350 °С в течение 12 ч до получения давления 3×10^{-3} атм. Изотерму адсорбции-десорбции азота снимали при температуре 77 К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с помощью стандартного программного обеспечения. Удельную поверхность рассчитывали по модели ВЕТ (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЈН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,95$.

Состав продуктов реакции окисления и контроль чистоты исходных веществ осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, колонка – Zebron ($l = 30$ м, $d =$

0,32 мм), жидкая фаза ZB-1, программирование температуры осуществлялось от 150 до 250 °С. Хроматограммы записывались и анализировались с использованием программы Хроматэк Аналитик 1.5. Концентрацию определяли по изменению относительной площади пиков субстрата и продуктов (мас.%) относительно внутреннего стандарта.

Условия проведения анализа реакционной смеси до и после окисления: газ-носитель – азот ($p = 200$ кПа), объемная скорость потока 30 мл/мин; начальная температура колонки 150 °С; температура инжектора 150 °С; температура детектора 250 °С; скорость нагрева колонки 20 °С/мин.

Результаты и обсуждение

Синтез и физико-химическая характеристика носителей и катализаторов

Из полученного носителя МСМ-41 синтезировали три типа катализаторов. Первый катализатор НРМо/МСМ-41 получали нанесением фосфорномолибденовой кислоты методом пропитки и использовали для сравнения его активности с активностью катализаторов, содержащих дополнительно фрагменты никотиновой кислоты. Вторым катализатор НРМо-НК/МСМ-41 получали методом суспензионной пропитки, для чего из этилового эфира никотиновой кислоты получали продукт кватернизации с бутилбромидом, который далее гидролизуют с получением ионной жидкости 2, содержащей фрагмент свободной никотиновой кислоты (рис. 1). Строение указанных

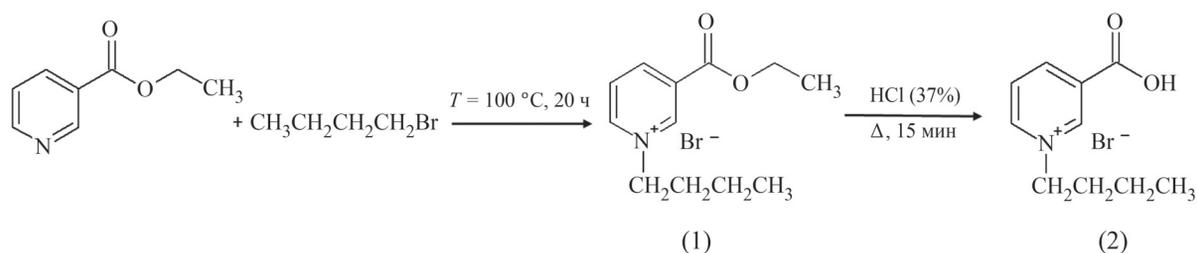


Рис. 1. Синтез ионной жидкости, содержащей фрагмент никотиновой кислоты

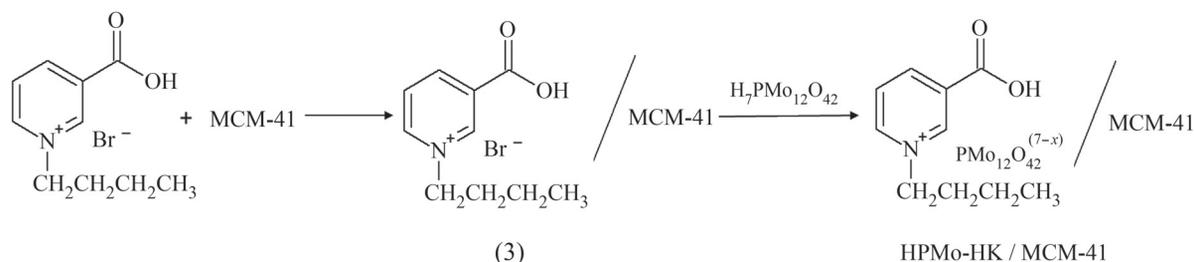


Рис. 2. Схема синтеза катализатора НРМо-НК/МСМ-41

соединений подтверждали методом спектроскопии ЯМР.

Далее осуществляли суспензионную пропитку носителя МСМ-42, на первом этапе которой наносили ионную жидкость, содержащую фрагмент никотиновой кислоты, на втором этапе наносили фосфорномолибденовую кислоту (рис. 2).

Химическую иммобилизацию ионной жидкости проводили согласно схеме, приведенной на рис. 3. На первом этапе к поверхности носителя МСМ-41 прививали хлорпропильные группы модификацией триэтоксихлорпропилсиланом. На втором этапе проводили иммобилизацию никотиновой кислоты реакцией кватернизации. На последнем этапе анионы хлора заменяли на остатки фосфорномолибденовой кислоты с получением третьего типа катализатора НРМо-НК-МСМ-41. Иммобилизация фосфорномолибденовой кислоты путем образования химической связи с поверхностью носителя позволяет минимизировать вымывание активной фазы катализатора во время реакции окисления с поверхностью носителя, а остатки фосфорномолибденовой кислоты оказываются иммобилизованными при образовании ионной связи.

Структура и текстурные характеристики синтезированных носителей и катализаторов были получены методом низкотемпературной адсорб-

ции/десорбции азота (рис. 4, табл. 1). Для синтезированных носителей характерна изотерма адсорбции-десорбции IV типа с выраженной петлей гистерезиса. Для изотермы образцов характерно наличие стадии капиллярной конденсации в диапазоне значений парциального давления 0,4–0,8, что указывает на существование мезопористого каркаса.

Модификация носителей пропиткой или химической иммобилизацией ведет к уменьшению объема и диаметра пор (табл. 1), что свидетельствует о нанесении фосфорномолибденовой кислоты в поры носителя.

Полноту пришивки никотиновой кислоты к поверхности носителя определяли элементным анализом и кислотно-основным титрованием карбоксильных групп. Согласно полученным данным (табл. 2), реакция кватернизации прошла на 95%.

Количество нанесенной активной фазы определяли элементным анализом (табл. 3), по данным которого при синтезе катализатора методом пропитки фактическое содержание молибдена незначительно отличается от расчетной величины (0,2%), в то время как после реакции анионного обмена содержание молибдена ниже расчетной величины на 1%, что свидетельствует о неполном ионном обмене; это

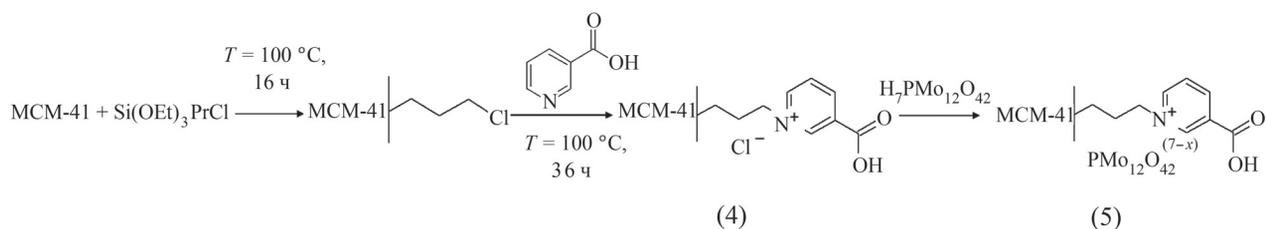


Рис. 3. Схема синтеза катализатора НРМо-НК-МСМ-41

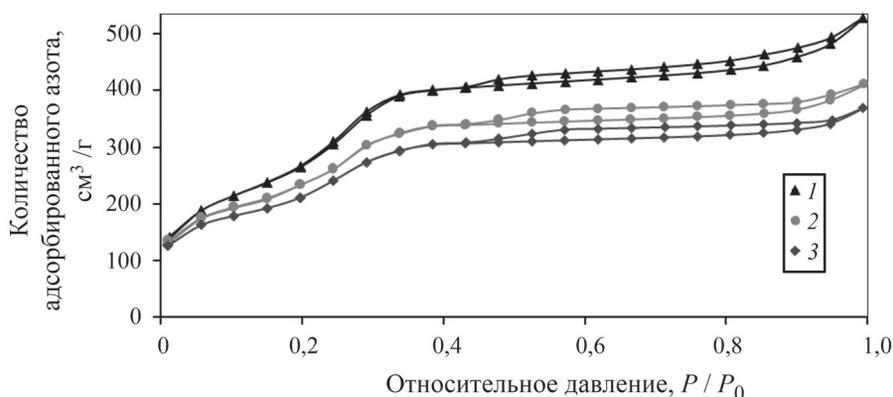


Рис. 4. Изотермы адсорбции/десорбции азота для синтезированных носителей: 1 – МСМ-41, 2 – Cl-pr-МСМ-41, 3 – НК-МСМ-41

Т а б л и ц а 1

Структурные характеристики полученных носителей и катализаторов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å
МСМ-41	854	0,69	26
НРМо/МСМ-41	642	0,45	23
НРМо-НК/МСМ-41	604	0,43	23
Cl-pr-МСМ-41	826	0,51	25
НК-МСМ-41	782	0,49	24
НРМо-НК-МСМ-41	620	0,44	22

Т а б л и ц а 2

Данные CHN анализа и кислотного титрования носителя НК-МСМ-41

Образец	Теоретическое количество, мас. %			Экспериментальное количество, мас. %			мг KOH / г катализатора
	C	H	N	C	H	N	
Cl-pr-МСМ-41	0,03	0,006	–	0,03	0,01	–	–
НК-МСМ-41	9,0	0,6	1,1	8,53	0,57	1,04	49,6

Т а б л и ц а 3

Элементный анализ синтезированных катализаторов

Образец	Теоретическое количество, мас. %			Экспериментальное количество, мас. %		
	P	Cl	Mo	P	Cl	Mo
НРМо/МСМ-41	0,12	–	5,0	0,11	–	4,8
НРМо-НК/МСМ-41	0,12	–	5,0	0,11	–	4,7
Cl-pr-МСМ-41	–	0,03	–	–	0,03	–
НРМо-НК-МСМ-41	0,12	–	5,0	0,09	0,003	4,0

же подтверждает наличие хлора в катализаторе НРМо-НК-МСМ-41.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены для носителя МСМ-41 и для всех катализаторов, содержащих фосфорномолибденовую кислоту (рис. 5). Полученные изображения указывают на существование упорядоченной структуры гексагональных пор и параллельных каналов. Модификация носителя пропиткой и химической иммобилизацией не ведет к искажению четко упорядоченной структуры носителя МСМ-41.

Активность катализаторов в окислении модельной смеси, содержащей дибензотиофен

Активность синтезированных катализаторов исследовали в реакции окисления модельной смеси, содержащей 500 ppm дибензотиофена

(ДБТ) в додекане. Выбор серосодержащего субстрата был обусловлен его относительной инертностью в реакциях окисления, а также тем, что именно дибензотиофен используют в качестве модельного соединения для оценки активности катализаторов окислительного обессеривания, что облегчает сравнение активности синтезированных катализаторов с известными в литературе аналогами.

На рис. 6 приведены результаты окисления дибензотиофена в присутствии синтезированных катализаторов. В присутствии МСМ-41 конверсия ДБТ составляет менее 10%, что связано с адсорбцией субстрата в порах носителя (рис. 6). Иммобилизация никотиновой кислоты приводит к повышению конверсии ДБТ до значений >20%, что связано с действием карбоксильной группы,

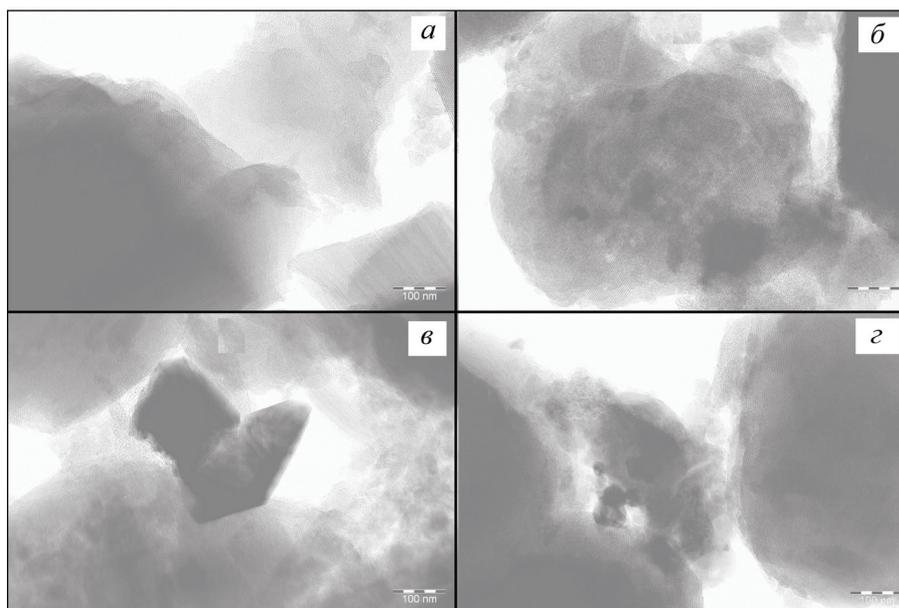


Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии синтезированных материалов: *a* – MCM-41, *б* – HPMo/MCM-41, *в* – HPMo-NK/MCM-41, *г* – HPMo-NK-MCM-41

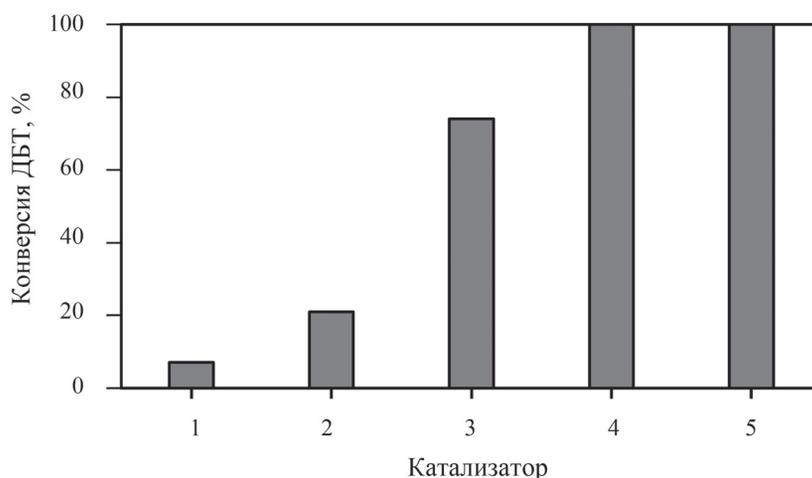


Рис. 6. Сравнение активности катализаторов (1 – MCM, 2 – НК-MCM, 3 – HPMo/MCM, 4 – HPMo-NK/MCM-41, 5 – HPMo-NK-MCM-41). Условия окисления: 30 мин, мольное соотношение пероксида водорода и ДБТ составляет 6:1, массовая доля катализатора 0,5%, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

способной образовывать в присутствии пероксида водорода активную надкислоту. Катализатор HPMo/MCM-41 позволяет в указанных условиях достичь конверсии порядка 80%. Добавление фрагмента никотиновой кислоты позволяет повысить активность катализатора и полностью окислить ДБТ в указанных условиях. Оба катализатора (HPMo-NK/MCM-41 и HPMo-NK-MCM-41) вне зависимости от условий их получения позволяют полностью окислить ди-

бензотиофен до соответствующего сульфона. В дальнейших экспериментах были исследованы оба катализатора.

Указанные катализаторы, содержащие фрагменты никотиновой кислоты и остаток фосфомолибденовой кислоты, были исследованы в окислении ДБТ при разной температуре (рис. 7). Повышение температуры ведет к увеличению конверсии ДБТ, что согласуется с полученными ранее результатами [23]. Следует отметить,

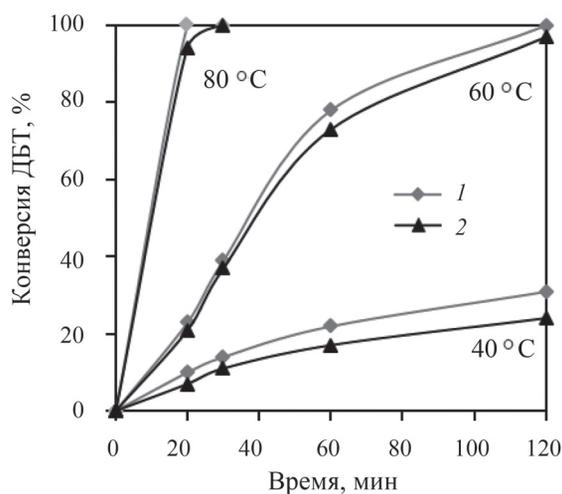


Рис. 7. Зависимость конверсии ДБТ от времени при разной температуре (1 – НРМо-НК/МСМ-41, 2 – НРМо-НК-МСМ-41). Условия окисления: мольное соотношение пероксида водорода и ДБТ составляет 6:1, массовая доля катализатора 0,5%; Мо : S (мол.) = 1,00:6,25

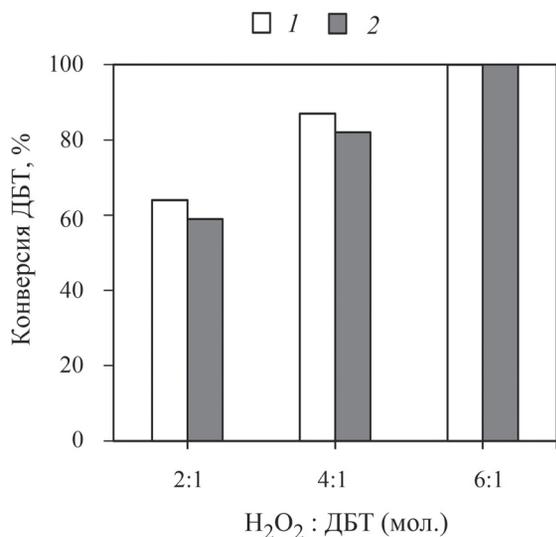


Рис. 8. Зависимость конверсии ДБТ от количества пероксида водорода (1 – НРМо-НК/МСМ-41, 2 – НРМо-НК-МСМ-41). Условия окисления: 30 мин, массовая доля катализатора 0,5%, T = 80 °C

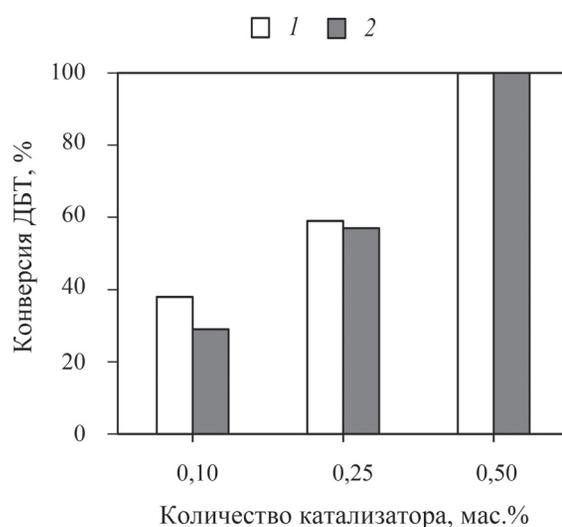


Рис. 9. Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора (1 – НРМо-НК/МСМ-41, 2 – НРМо-НК-МСМ-41). Условия окисления: 30 мин, мольное соотношение пероксида водорода и ДБТ составляет 6:1, T = 80 °C

что для всего диапазона температур катализатор НРМо-НК/МСМ-41, полученный методом пропитки, показывает несколько лучшие результаты по сравнению с НРМо-НК-МСМ-41, полученным путем химической иммобилизации. Данный факт может быть связан с большим содержанием молибдена в образце катализатора, полученного методом пропитки.

Аналогичная зависимость наблюдается и при варьировании количества окислителя, где катализатор, полученный методом пропитки, также показывает более высокие результаты (рис. 8). Несмотря на то, что по стехиометрии двукратного избытка пероксида водорода достаточно для полного окисления ДБТ, избыток окислителя позволяет повысить конверсию субстрата и ча-

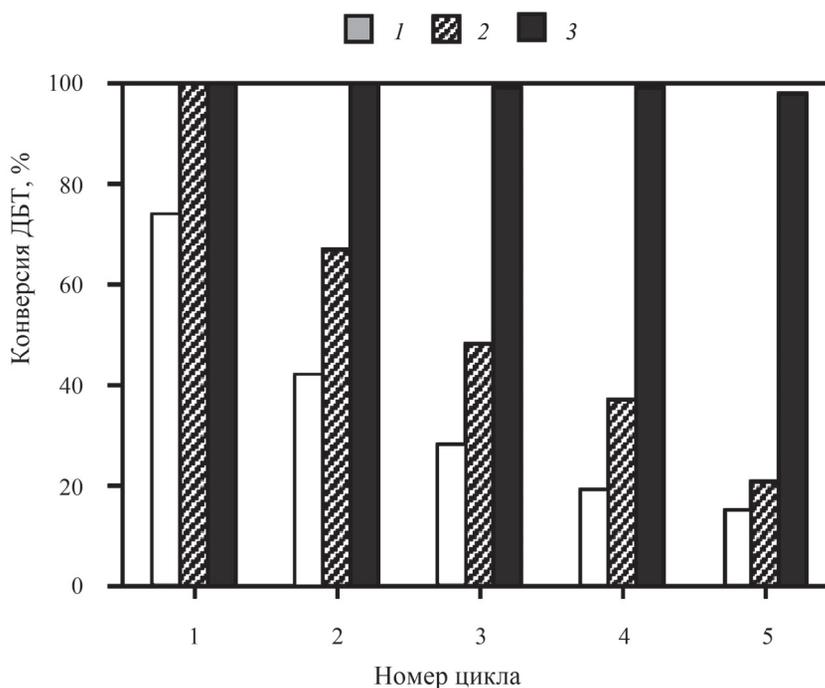


Рис. 10. Влияние количества повторных циклов окисления на активность катализаторов (1 – НРМо/МСМ-41, 2 – НРМо-НК/МСМ-41, 3 – НРМо-НК-МСМ-41). Условия окисления: 30 мин, мольное соотношение пероксида водорода и ДБТ составляет 6:1, массовая доля катализатора 0,5%, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

стично компенсировать возможное разложение пероксида водорода.

Снижение массовой доли катализатора в смеси до 0,1% ведет к снижению конверсии субстрата (рис. 9), что связано со снижением на поверхности катализатора концентрации активных пероксокомплексов и надкислоты, которых уже недостаточно для полного окисления ДБТ за 30 мин.

Регенерацию отработанного катализатора проводили после каждого цикла промывкой ацетоном от адсорбированного сульфона с последующим удалением остатков растворителя. Согласно проведенным исследованиям, катализаторы, полученные методом пропитки (НРМо/МСМ-41 и НРМо-НК/МСМ-41) существенно теряют активность уже после первого цикла окисления-регенерации, тогда как катализатор, полученный путем химической иммобилизации сохраняет свою активность в течение пяти циклов (рис. 10). Таким образом, предложенный способ иммобилизации ионной жидкости на поверхность мезопористого носителя за счет образования химической связи позволяет получать активный катализатор, который стабилен в условиях окисления и может быть использован повторно после регенерации.

Заключение

Впервые синтезированы иммобилизованные на поверхность мезопористого носителя МСМ-41 ионные жидкости с брэнстедовской кислотностью, содержащие фрагменты никотиновой и фосфорномолибденовой кислот. Синтез проведен методами суспензионной пропитки и химической иммобилизации. Катализаторы используются для исчерпывающего окисления дибензотиофена пероксидом водорода. Найдены условия исчерпывающего окисления ДБТ. Показано, что катализаторы, полученные методом пропитки, теряют свою активность после регенерации. Катализаторы, полученные методом химической иммобилизации, сохраняют свою активность после как минимум пяти циклов окисления-регенерации, что открывает возможности дальнейшего их применения в качестве катализаторов окислительного обессеривания нефтяных фракций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-00114).

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babich I.V., Moulijn J.A. // *Fuel*. 2003. Vol. 82. N 6. P. 607 (doi.org/10.1016/s0016-2361(02)00324-1).
2. Акоюн А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 4. С. 45.
3. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. // *Catalysts*. 2018. Vol. 8. N 9. P. 344 (doi.org/10.3390/catal8090344).
4. Куташов Ю.Н., Назаров А.В., Зоря Е.И., Мурадов А.В. // *Химия и технология топлив и масел*. 2019. № 5. С. 52.
5. Rafiee E., Rezaei S. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016. Vol. 61. P. 174 (doi.org/10.1016/j.jtice.2015.11.027).
6. Ribeiro S.O., Granadeiro C.M., Almeida P. L., Pires J., Capel-Sanchez M.C., Campos-Martin J.M., Gago S., de Castro B., Balula S.S. // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 333. P. 226. (doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.046).
7. Ibrahim M.H., Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A. // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 76. P. 1534 (doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.194).
8. Gao S.R., Li J.Y., Chen X.C., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G.R. // *Fuel*. 2018. Vol. 224. P. 545 (doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.108).
9. Wang L.Y., Jin G.S., Xu Y.L. // *Fuel*. 2019. Vol. 236. P. 1181 (doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.082).
10. Abro R., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Yu G., Qazi A.B., Gao S., Chen X. // *Rsc Advances*. 2014. Vol. 4. N 67. P. 35302 (doi.org/10.1039/c4ra03478c).
11. Bui T.T.L., Nguyen D.D., Ho S.V., Nguyen B.T., Uong H.T.N. // *Fuel*. 2017. Vol. 191. P. 54 (doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.044).
12. Lu H.Y., Deng C.L., Ren W.Z., Yang X. // *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 119. P. 87 (doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.023).
13. Xun S.H., Zhu W.S., Zheng D., Li H.P., Jiang W., Zhang M., Qin Y.J., Zhao Z., Li H.M. // *Rsc Advances*. 2015. Vol. 5. N 54. P. 43528 (doi.org/10.1039/c5ra00999e).
14. Liu H., Xu H.H., Hua M.Q., Chen L.L., Wei Y.C., Wang C., Wu P.W., Zhu F.X., Chu X.Z., Li H.M., Zhu W.S. Extraction combined catalytic oxidation desulfurization of petcoke in ionic liquid under mild conditions // *Fuel*. 2020. Vol. 260 (doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116200).
15. Bhasarkar J.B., Chakma S., Moholkar V.S. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. Vol. 24. P. 98 (doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.11.008).
16. Zhao H., Baker G.A. // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2015. Vol. 9. N 3. P. 262 (doi.org/10.1007/s11705-015-1528-0).
17. Zhang L.H., Wang J.Y., Sun Y.L., Jiang B., Yang H.W. // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 328. P. 445 (doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.060).
18. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. // *Applied Catalysis B-Environmental*. 2019. Vol. 257 (doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938).
19. Акopyан А., Поликарпова П., Гул О., Анисимов А., Караханов Е. // *Energy Fuels*. 2020. Vol. 34. P. 14611 (doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02008).
20. Mokhtar W.N.A.W., Abu Bakar W.A. W., Ali R., Kadir A.A.A. // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2015. Vol. 17. N 6. P. 1487 (doi.org/10.1007/s10098-014-0873-x).
21. Maurya M.R., Arya A., Kumar A., Kuznetsov M.L., Avecilla F., Pessoa J. C. // *Inorganic Chemistry*. 2010. Vol. 49. N 14. P. 6586 (doi.org/10.1021/ic1004209).
22. Zhang Y., Zhang W., Zhang J., Dong Z., Zhang X., Ding S. // *Rsc Advances*. 2018. Vol. 8. N 56. P. 31979 (doi.org/10.1039/c8ra06984k).
23. Поликарпова П., Акopyан А., Шигапова А., Глотов А., Анисимов А., Караханов Е. // *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32. N 10. P. 10898 (doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02583).
24. Jiang W., Zheng D., Xun S.H., Qin Y.J., Lu Q.Q., Zhu W.S., Li H.M. // *Fuel*. 2017. Vol. 190. P. 1 (doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.024).
25. Juliao D., Mirante F., Ribeiro S. O., Gomes A.C., Valenca R., Ribeiro J.C., Pillinger M., de Castro B., Goncalves I.S., Balula S.S. // *Fuel*. 2019. Vol. 241. P. 616 (doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.095).
26. Qi Z.Y., Qiu T., Wang H.X., Ye C.S. // *Fuel*. 2020. Vol. 268 (doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117336).
27. Акоюн А.В., Есева Е.А., Поликарпова П.Д., Кедало А.А., Анисимов А.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2019. Т. 60. № 6. С. 373.
28. Tompkins J.T., Mokaya R. // *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6. N 3. P. 1902 (doi.org/10.1021/am404911x).
29. Thorsteinsson T., Masson M., Kristinsson K.G., Hjalmarsdottir M.A., Hilmarsson H., Loftsson T. // *J. Medicinal Chemistry*. 2003. Vol. 46. N 19. P. 4173 (doi.org/10.1021/jm030829z).
30. Du Y., Lei J.H., Guo Z.R., Zhou L.N., Du X.D. // 4th Annual International Workshop on Materials Science and Engineering (IWMSE): IOP Conference Series-Materials Science and Engineering – Xian, PEOPLES R CHINA. 2018. Vol. 381.
31. Fei Z.F., Zhao D.B., Geldbach T.J., Scopelitti R., Dyson P.J. // *Chemistry-a European Journal*. 2004. Vol. 10. N 19. P. 4886 (doi.org/10.1002/chem.200400145).

Поступила в редакцию 11.01.2021

Получена после доработки 14.01.2021

Принята к публикации 20.01.2021

CATALYSTS BASED ON IMMOBILIZED IONIC LIQUIDS WITH BRONSTED ACID CITES IN THE DIBENZOTHIOPHENE OXIDATION REACTION

A.V. Akopyan*, E.A. Eseva, P.D. Polikarpova, A.A. Kedalo, A.V. Anisimov

(Moscow State University, Department of Chemistry, Division of Oil Chemistry and Organic Catalysis; *e-mail: arvchem@yandex.ru)

Immobilized ionic liquids with Bronsted acidity containing fragments of nicotinic and phosphomolybdic acids were synthesized by two methods: suspension impregnation and chemical immobilization. The obtained catalysts were characterized by low-temperature adsorption / desorption of nitrogen, elemental analysis, and transmission electron microscopy. The conditions for the dibenzothiophene exhaustive oxidation were found: 30 min, the molar ratio of hydrogen peroxide: dibenzothiophene was 6: 1, catalyst amount 0.5% weight, 80 °C. The catalysts obtained by the impregnation method lose their activity after regeneration, and the catalysts obtained by the chemical immobilization method retain their activity after at least 5 oxidation-regeneration cycles.

Key words: oxidative desulfurization, immobilized ionic liquids, dibenzothiophene, hydrogen peroxide, phosphomolybdic acid.

Сведения об авторах: *Акопян Аргам Виликович* – доцент кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (arvchem@yandex.ru); *Есева Екатерина Андреевна* – мл. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (esevakatya@mail.ru); *Кедало Анастасия Андреевна* – техник кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (nastya.kedalo@mail.ru); *Поликарпова Полина Димитровна* – науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (polikarpova@petrol.chem.msu.ru); *Анисимов Александр Владимирович* – профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (sulfur45@mail.ru).