

МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. А. В. Акопян¹, Е. А. Есева^{1,*}, М. О. Лукашов¹, Л. А. Куликов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия
*E-mail: esevakaty@mail.ru

Поступила в редакцию 13 октября 2022 г.

После доработки 20 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Синтезированы новые молибденсодержащие катализаторы на основе мезопористого материала PAF-30 углеродной природы для процесса окисления серосодержащих соединений (СС) в модельном топливе. Полученный носитель PAF-30 модифицирован функциональными группами, содержащими положительно заряженный атом азота с различными заместителями. Модифицированные носители исследованы методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс окисления: температура и время реакции, количество окислителя, дозировка катализатора и природа серосодержащего субстрата. Для катализатора Mo/PAF-30-NEt₃ подобраны оптимальные условия для окисления различных классов СС в модельных смесях: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.), 60°C, 60 мин. Показано, что катализатор Mo/PAF-30-NEt₃ работает в течение пяти циклов без значительной потери активности в реакции окисления дибензотиофен (ДБТ).

Ключевые слова: окислительное обессеривание, молибденсодержащий катализатор, пористые ароматические каркасы, дибензотиофен

DOI: 10.31857/S0028242123010021, **EDN:** TWRVVSQ

В последнее время растут экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды, и особенно атмосферного воздуха. Основные источники загрязнений – оксиды серы и азота, выделяемые выхлопными газами автомобилей [1]. В связи с этим содержание серы в моторном топливе строго регламентировано; его значение в соответствии с текущими экологическими стандартами не должно превышать 10 мг серы на 1 кг углеводородного топлива.

Существует еще одна проблема: увеличение объемов добычи высокосернистых нефтей. Рост содержания серы в нефтяном сырье оказывает негативное воздействие на эксплуатационные свойства нефтепродуктов, способствует быстрому коррозионному износу двигателя и, соответственно, ведет

к повышению расхода топлива [2]. Таким образом все более важным становится процесс сероочистки углеводородного топлива.

Наиболее распространенный способ снижения доли СС в нефтепродуктах до приемлемых значений – гидроочистка, которая широко используется в промышленных масштабах [3]. Однако ее недостатки (жесткие условия реакции, низкая эффективность очистки от затрудненных гетероароматических СС [4], дороговизна проведения процесса) приводят к необходимости разработки новых технологий, способных обеспечить высокую эффективность обессеривания при более мягких условиях проведения процесса [5–7].

Среди безводородных альтернативных методов обессеривания наибольшее распространение

получают такие методы, как окисление [8, 9], экстракция [10, 11], адсорбция [12, 13] и биообессеривание [14, 15]. Наиболее перспективным из них является окислительное обессеривание, обладающее высокой степенью сероочистки и сочетающее окисление соединений серы с извлечением продуктов окисления методами адсорбции и экстракции. Окислительное обессеривание имеет ряд преимуществ: отсутствие необходимости в водороде, экологичность используемых окислителей, мягкие условия и простота проведения процесса.

В настоящее время известно множество эффективных катализаторов окислительного обессеривания: гетерополикислоты [16], ионные жидкости [17], оксиды [18] и соли переходных металлов [19]. Хорошо изученным катализатором процесса окисления СС являются соединения молибдена [20]; в их присутствии удастся достичь высоких конверсий таких веществ, как дибензотиофен и его производные.

Наибольший интерес представляют гетерогенные катализаторы, состоящие из оксида металла или металлосодержащего аниона, нанесенных на пористый носитель. Это связано с возможностью повторного применения таких катализаторов, экологической безопасностью большинства носителей, пористой структурой, способствующей лучшей диффузии молекул субстрата, а также возможностью модификации поверхности. Значительное распространение для удаления сернистых соединений из моторных топлив получили молибденсодержащие гетерогенные системы с хорошо известными и коммерчески доступными носителями Al_2O_3 [21] и SiO_2 [22], мезопористыми силикатными материалами МСМ-41 [23] и SBA-15 [24], цеолитами [25] и металлорганическими каркасами MOF [26]. Особый интерес в качестве и носителей представляют пористые ароматические каркасы (PAF) – класс пористых органических полимеров, в котором молекулы – строительные блоки ароматической природы – связаны друг с другом через прочные ковалентные связи С–С. Такие каркасы отличаются высокой стабильностью к действию различных реагентов, широким температурным интервалом устойчивости (до 500°C), высокими значениями удельной площади поверхности, жесткой упорядоченной структурой и узким распределением пор по размерам [27]. Кроме того, их аромати-

ческая природа позволяет проводить модификацию структуры носителя с помощью относительно простых методов [28]. Все эти факторы позволяют предположить, что пористые ароматические каркасы могут быть очень эффективными носителями гидрофобной природы для синтеза различных катализаторов, используемых в окислительном обессеривании.

Цель настоящей работы – синтез молибденсодержащих катализаторов на основе пористого ароматического каркаса PAF-30, модифицированного анионообменными группами, и исследование их активности в реакции окисления дибензотиофена пероксидом водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для синтеза носителей и катализаторов на их основе были использованы: трифенилхлорметан (98%), анилин (99%), изоамилнитрит (97%), бифенил-4,4'-диборная кислота (95%), трифенилфосфин (95%), ацетат палладия(II) (97%), фосфорноватистая кислота (раствор в воде 50 мас. %), параформальдегид (95%), молибдат аммония (99%) и N-метилимидазол (99%) производства фирмы Sigma Aldrich. Также были использованы: карбонат калия (ч.), этанол (95%), фосфорная кислота (85%, х.ч.), уксусная кислота (х.ч.), пентаоксид фосфора (х.ч.) фирмы Реахим; диметилформамид (х.ч.), хлороформ (ч.д.а.) фирмы Химмед; соляная (х.ч.) и серная (х.ч.) кислоты – СигмаТек; метилдиэтанолламин (99%), диметилэтанолламин (99%) – Синтез-ОКА; диоксан (ч.) – Компонент-реактив, триэтиламин (99%) – ABCR. Материалы модельной смеси: дибензилсульфид (Bn_2S), бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ), 4-метилдибензотиофен (MeДБТ), 4,6-диметилдибензотиофен (Me₂ДБТ) и додекан (99%) также были получены от фирмы Sigma Aldrich. В качестве окислителя применяли пероксид водорода (50%) фирмы Прайм Кемикалс Групп.

Синтез носителей. Синтез PAF-30 проводили с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетраакис(4-бромфенил)метаном и бифенил-4,4'-диборной кислотой по методике, описанной в [29]. Тетраакис(4-бромфенил)метан был получен ранее по стандартной методике, приведенной в работе [30].

Модификация структуры PAF-30. Модификацию анионообменными группами проводили по методикам, описанным в работах [31, 32].

На первом этапе провели хлорметилирование PAF-30: в колбе объемом 250 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 5 г параформальдегида в смеси 100 мл раствора HCl и 30 мл ледяной уксусной кислоты, после чего к раствору аккуратно добавили 2 г пентаоксида фосфора. В полученную смесь внесли 1 г PAF-30, после чего колбу поместили в масляную баню и проводили синтез в течение 3 суток при перемешивании при 90°C. По завершению синтеза полученный продукт PAF-30-CH₂Cl выделяли фильтрованием, промывали несколько раз водой, этанолом и диоксаном, затем сушили при пониженном давлении при температуре 60–80°C в течение 3 ч.

На втором этапе получали модифицированные носители, обрабатывая PAF-30-CH₂Cl соответствующими аминами: триэтиламино (носитель PAF-30-NEt₃), метилдиэтаноломином (носитель PAF-30-MDEA), диметилэтаноломином (носитель PAF-30-DMEA) и N-метилимидазолом (носитель PAF-30-Im). Типичная методика включает перемешивание суспензии 500 мг PAF-30-CH₂Cl в смеси из 5 мл соответствующего амина и 25 мл диоксана при температуре 80°C в течение 12 ч с последующим отделением твердого продукта фильтрованием, его промывкой этанолом и высушиванием при пониженном давлении при 60°C.

Получение молибденсодержащих катализаторов. Ионный обмен хлорид-ионов на молибдаты проводили по следующей методике: рассчитанное количество молибдата аммония (0.04971 г для PAF-30-NEt₃, PAF-30-MDEA, PAF-30-DMEA и 0.03729 г для PAF-30-Im) растворяли в дистиллированной воде. Далее в полученный раствор при 60°C помещали 100 мг носителя и перемешивали суспензию в течение 2 ч. Далее смесь центрифугировали, сливали воду и повторяли операцию обмена еще два раза. После пропитки катализаторы сушили ступенчато при 80–110°C с шагом 10° в течение 24 ч. Таким образом были получены катализаторы состава Mo/PAF-30-NEt₃, Mo/PAF-30-MDEA, Mo/PAF-30-DMEA, Mo/PAF-30-Im.

Окисление модельных смесей сераорганических соединений. К 5 мл модельного раствора се-

раорганического соединения в додекане, содержащего 500 ppm общей серы, добавляли 0.1–1 мас. % тонкоразмолотого полученного катализатора (Mo : S = 0.25–42, мол.) и необходимое количество 50%-ного пероксида водорода, исходя из мольных соотношений H₂O₂:S от 2:1 до 6:1. Реакцию проводили при постоянном перемешивании (650 об/мин) при температуре 20–60°C в течение 10–120 мин. По завершению к реакционной смеси добавляли воду для разрушения суспензии и извлечения непрореагировавшего пероксида водорода.

Продуктами окисления в каждом случае являются соответствующие сульфоны.

Хроматографический анализ. Состав модельной смеси до и после реакции анализировали 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 от 100°C до 250°C (скорость нагрева колонки 20°C/мин).

Физико-химические исследования. Характеристику пористой структуры каждого из модифицированных образцов PAF-30 определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 110°C в течение 12 ч. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Изотерму адсорбции–десорбции азота снимали при температуре 77 К. Удельные поверхности образцов рассчитывали по модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Тэллера).

Химический состав катализаторов определяли с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии». Содержание азота в носителях устанавливали методом элементного анализа на CHNS-анализаторе Thermo Flash 2000. Содержание Mo определяли при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИП) на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU), а также при помощи рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) с использованием рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, США). Для

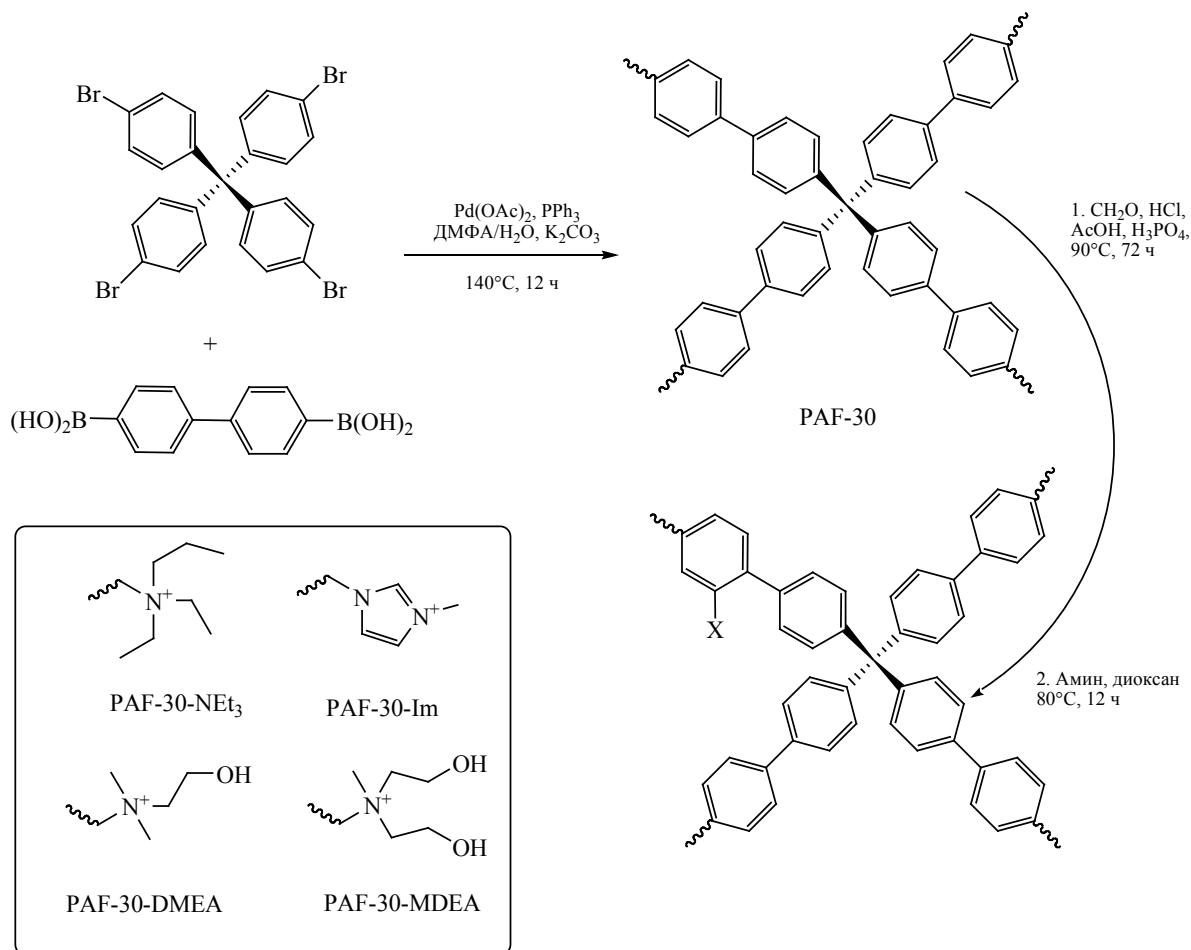


Рис. 1. Схема синтеза носителей на основе пористого ароматического каркаса PAF-30, где X – анионообменная группа.

этого порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты и накрывали лавсановой пленкой, которую прижимали оправой в виде кольца к кювете.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы таблетировали в бромиде калия (2 мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе в качестве носителей для молибденсодержащих катализаторов были использованы пористые ароматические каркасы, модифицированные анионообменными группами на основе органических солей аммония. Основа данных носителей – каркас PAF-30, синтез которого осуществ-

ляли с помощью реакции Сузуки, в структуру которого сначала вводили хлорметильные группы, а затем проводили реакцию кватернизации с азотсодержащими соединениями (рис. 1). В результате этого было получено четыре носителя с закрепленными анионообменными группами: PAF-30-NEt₃, PAF-30-MDEA, PAF-30-DMEA, PAF-30-Im, содержащих фрагменты кватернизованных аминов – соответственно, триэтиламина, метилдиэтанолamina, диметилэтанолamina, и N-метилимидазола.

Пористость модифицированных носителей, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, приведена в табл. 1. Показано, что исходный носитель PAF-30 обладает удельной площадью поверхности $569 \text{ м}^2/\text{г}$, а модификация его структуры азотсодержащими группами приводит к уменьше-

Таблица 1. Площадь поверхности модифицированных носителей

Носитель	Площадь поверхности, м ² /г
Исходный PAF-30	569
PAF-30-NEt ₃	405
PAF-30-MDEA	272
PAF-30-DMEA	351
PAF-30-Im	390

нию значений площади. Интересно отметить, что размер всех вводимых групп сопоставимый, но при этом наибольшее уменьшение пористости происходит в случае присоединения к носителю этаноламинов – наиболее полярных из применяемых аминов. Одно из возможных объяснений данного явления заключается в образовании внутри пор водородных связей между группами –ОН этаноламинов, что приводит к уменьшению доступного для адсорбции азота пространства.

По данным элементного анализа (табл. 2), во всех катализаторах содержание азота сопоставимо и составляет 0.8–1.1 мас. %, за исключением носителя PAF-30-Im, для которого более высокое содержание азота 1.6 мас. % обусловлено наличием двух атомов азота в молекуле имидазола. Катализаторы на основе синтезированных носителей содержат от 0.4–0.6 ммоль Мо в 1 г катализатора, или 4–6 мас. % Мо, что в 1.5–2 раза меньше концентрации азота в исходных носителях. По данным РСФА, остаточное содержание хлора в катализаторах составляет менее 0.1%, исходя из чего можно судить о полноте протекания процесса обмена.

Введение молибдат-ионов в носители также было доказано при помощи метода ИК-спектроскопии (рис. 2). В спектрах всех четырех катали-

заторов наблюдается появление новых полос поглощения с максимумами около 956 и 908 см⁻¹, соответствующих колебаниям связей Мо=О в молибдат-ионе [33].

Изучение параметров реакции окисления ДБТ. Перед исследованием закономерностей окисления в присутствии синтезированных катализаторов проводили изучение влияния конверсии ДБТ от скорости перемешивания. Согласно предварительным результатам при скорости перемешивания более 650 об/мин достигается равномерное образование суспензии, способствующей улучшению контакта фаз. Дальнейшее увеличение числа оборотов не привело к повышению конверсии субстрата (рис. 3). Это означает, что при достижении скорости перемешивания не менее 650 об/мин удается минимизировать диффузионные ограничения и изучать протекание реакции в кинетической области.

Активность синтезированных молибденосодержащих катализаторов в окислении модельной смеси. Исследование зависимости конверсии СС в реакции окисления от природы катализатора проводили на примере конверсии ДБТ как в присутствии молибденосодержащих катализаторов, так и модифицированных носителей, не содержащих атомы переходного металла. Как видно из табл. 3, наибольшую активность проявили катализаторы, содержащие триэтиламин и N-метилимидазол в качестве катион-формирующих фрагментов, что, по-видимому, может быть следствием более развитой поверхности. В то же время образцы, содержащие фрагменты димилэтанолamina и метилдиэтанолamina, обладают сравнительно низкой активностью, что может быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями между гидроксильными группами аминоспиртов и пероксидом

Таблица 2. Содержание азота, молибдена и хлора в катализаторах

Образец	Содержание азота*		Содержание молибдена**		Остаточное содержание Cl, мас. %***
	мас. %	ммоль/г	мас. %	ммоль/г	
Mo/PAF-30-NEt ₃	0.81	0.58	4.1	0.43	0.03
Mo/PAF-30-MDEA	1.13	0.81	3.7	0.39	0.05
Mo/PAF-30-DMEA	0.96	0.69	4.2	0.44	0.04
Mo/PAF-30-Im	1.58	1.13	3.8	0.40	0.04

* В исходных носителях. ** По данным АЭС-ИСП. *** Исходя из соотношения Мо/Cl по данным РСФА.

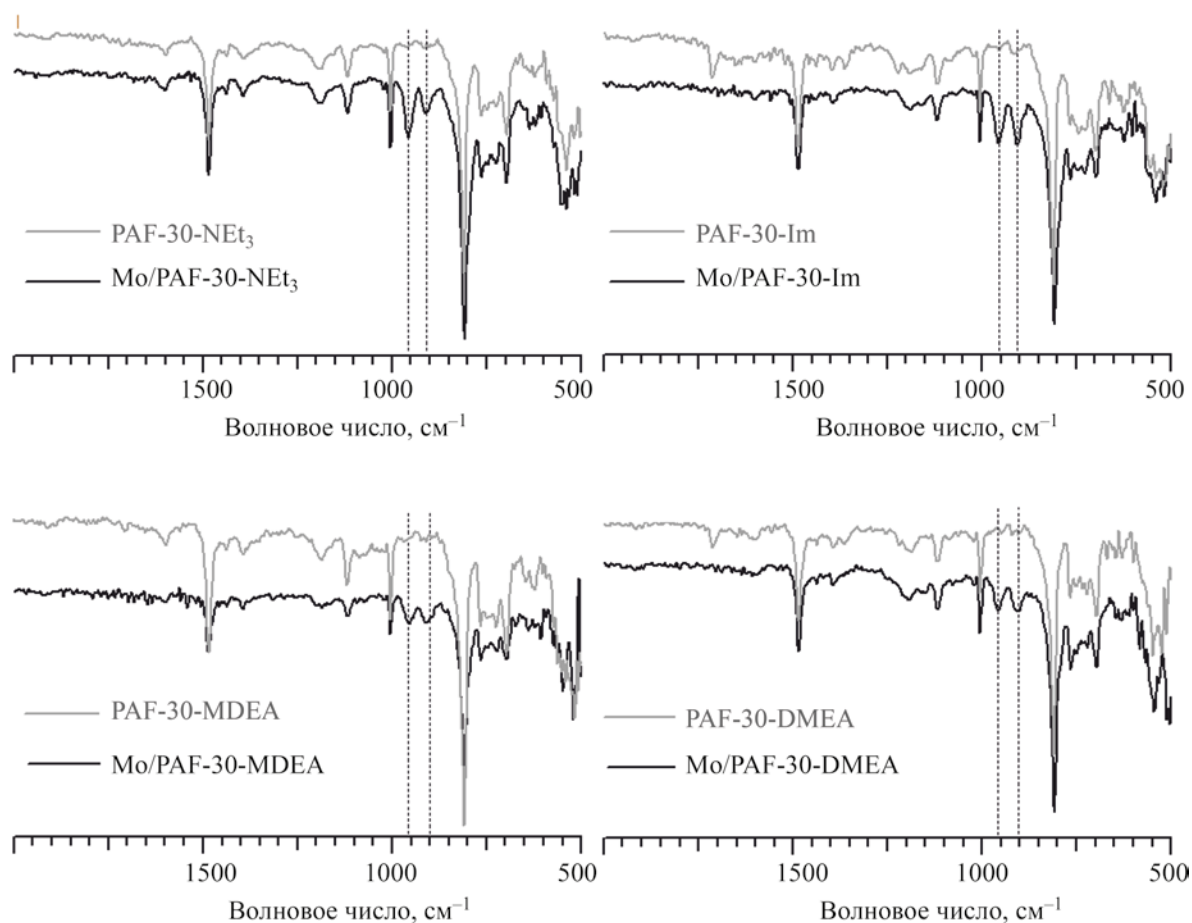


Рис. 2. ИК-спектры модифицированных носителей PAF-30-NEt₃, PAF-30-MDEA, PAF-30-DMEA, PAF-30-Im и молибден-содержащих катализаторов на их основе.

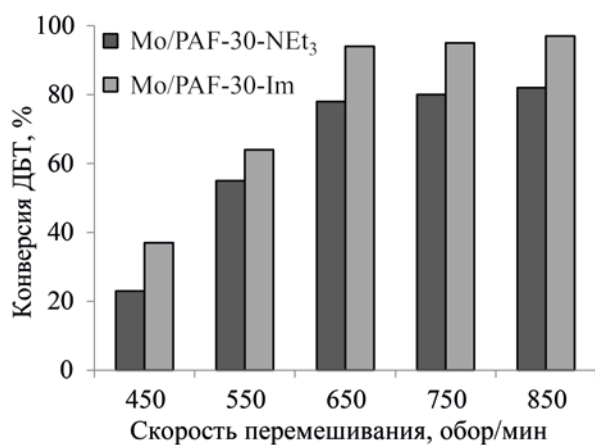


Рис. 3. Зависимость конверсии ДБТ в присутствии катализаторов Mo/PAF-30-NEt₃ и Mo/PAF-30-Im от скорости перемешивания реакционной смеси. Условия окисления: H₂O₂:S = 6:1, мол.; 40°C; 60 мин; ω(кат.) = 0.5 мас. % (Mo:S = 1:8, мол.).

водорода, затрудняющих диффузию неполярных молекул субстрата к поверхности катализатора. В связи с этим в дальнейшей работе для изучения закономерностей окисления ДБТ были использованы два типа катализатора: Mo/PAF-30-NEt₃ и Mo/PAF-30-Im. Следует отметить, что модифицированные пористые ароматические каркасы, не содержащие атомы молибдена, не проявляют активности в окислении сернистых соединений, а незначительная конверсия ДБТ, не превышающая 12%, в основном связана с адсорбцией субстрата на поверхности PAF-30.

В присутствии наиболее активных катализаторов было проведено изучение зависимости конверсии ДБТ от времени и температуры окисления. Как видно из рис. 4, в присутствии Mo/PAF-30-Im, так и Mo/PAF-30-NEt₃, реакция окисления начинает про-

Таблица 3. Влияние природы модифицированного носителя и катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, мол.; 60°C ; 60 мин; $\omega(\text{кат.}) = 0.5$ мас. % (Мо:S = 1:8, мол.)

Модифицированный носитель	Конверсия ДБТ, %	Катализатор	Конверсия ДБТ, %
PAF-30-NEt ₃	9	Mo/PAF-30-NEt ₃	100
PAF-30-MDEA	7	Mo/PAF-30-MDEA	68
PAF-30-DMEA	5	Mo/PAF-30-DMEA	47
PAF-30-Im	12	Mo/PAF-30-Im	100

текать уже при комнатной температуре. В течение 120 мин без нагревания удается достичь более 40% конверсии в присутствии обоих катализаторов; при этом нагрев до 60°C позволяет достигнуть исчерпывающего удаления ДБТ уже через 60 мин.

Поскольку для полного окисления ДБТ необходим двукратный избыток пероксида водорода

по стехиометрии, была исследована возможность снижения количества используемого окислителя в присутствии катализатора Mo/PAF-30-NEt₃ (рис. 5а). При снижении мольного соотношения пероксида водорода : сера с 6:1 до 4:1 наблюдается незначительное падение конверсии ДБТ; однако при дальнейшем уменьшении до мольного соотно-

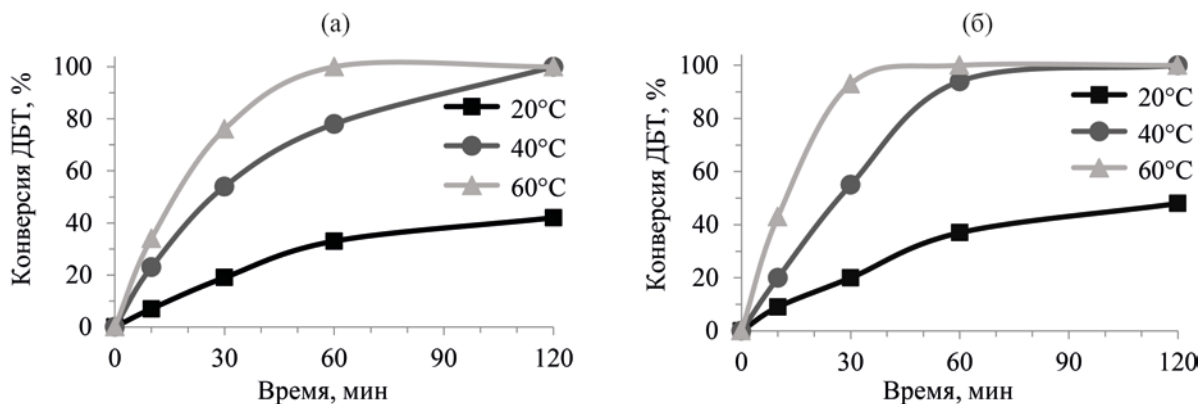


Рис. 4. Зависимость величины конверсии ДБТ в реакции окисления от температуры и времени реакции в присутствии катализаторов Mo/PAF-30-NEt₃ (а) и Mo/PAF-30-Im (б). Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ мол.; $\omega(\text{кат.}) = 0.5$ мас. % (Мо:S = 1:8, мол.).

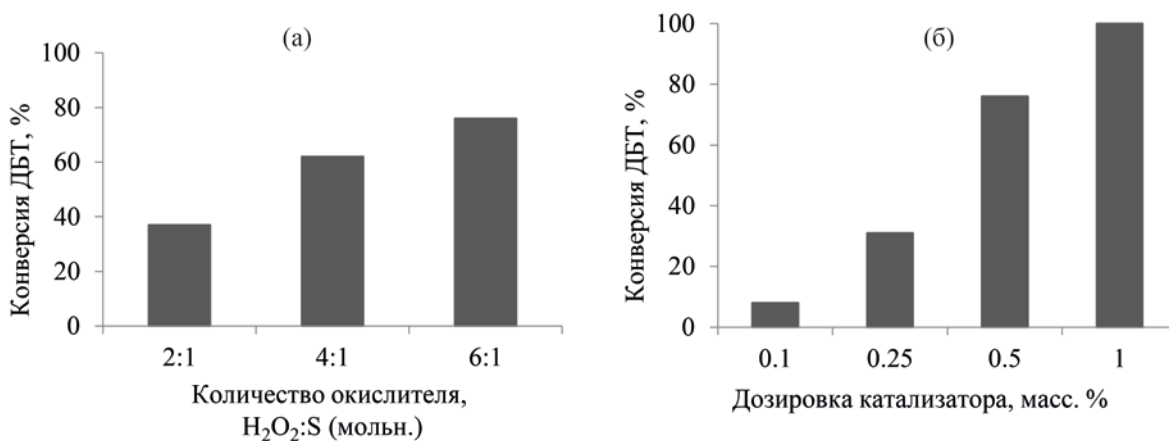


Рис. 5. Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя (а) и катализатора (б). Условия опыта: 60°C ; 30 мин; $\omega(\text{кат.}) = 0.5$ мас. % (Мо:S = 1:8, мол.); катализатор – Mo/PAF-30-NEt₃.

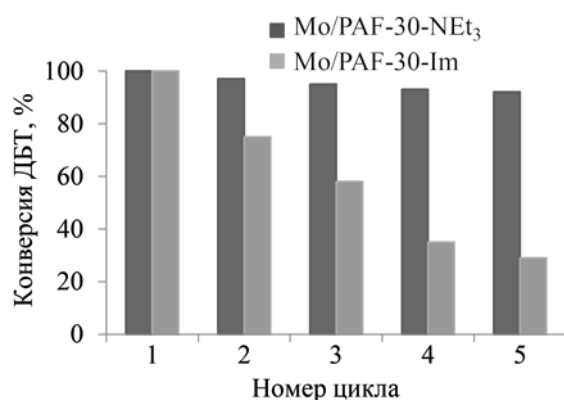


Рис. 6. Зависимость конверсии ДБТ в реакции окисления от количества рециклов. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, мол.; 60°C ; 60 мин; $\omega(\text{кат.}) = 1$ мас. % ($\text{Mo}:\text{S} = 1:4$, мол.).

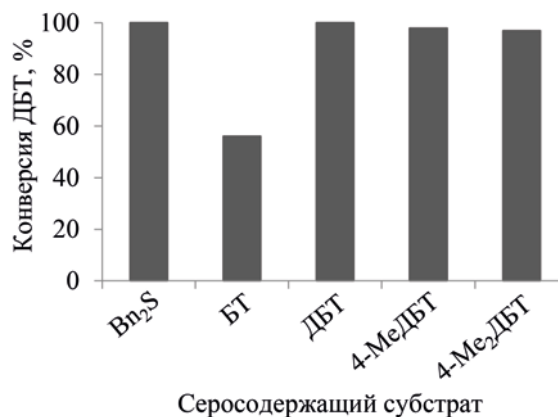


Рис. 7. Окисление сернистых соединений различных классов. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=6:1$, мол.; 60°C ; 60 мин; $\omega(\text{кат.}) = 1$ мас. % ($\text{Mo}:\text{S} = 1:4$, мол.), катализатор – $\text{Mo}/\text{PAF-30-NEt}_3$.

шения до 2:1 происходит довольно резкое снижение конверсии субстрата, что может быть связано со снижением скорости реакции окисления вследствие снижения концентрации окислителя и, соответственно, уменьшения концентрации образующих пероксокомплексов.

Варьирование количества молибденсодержащего катализатора $\text{Mo}/\text{PAF-30-NEt}_3$ представлено на рис. 5б. Экспериментальные данные показывают, что уменьшение количества катализатора отрицательно сказывается на окислительном процессе и, соответственно, на конверсии ДБТ. Прежде всего это может быть связано с уменьшением площади контакта катализатора с модельной смесью, а также со снижением концентрации образующих пероксокомплексов [34]. Также обнаружено, что 100%-ная конверсия ДБТ при дозировке катализатора 1 мас. % достигается за 30 мин реакции.

Важное преимущество гетерогенных катализаторов – возможность их многократного повторного использования и регенерации. После реакции катализаторы отделяли от реакционной смеси и сушили в токе воздуха. Как видно из рис. 6, эффективность использования катализатора $\text{Mo}/\text{PAF-30-NEt}_3$ сохраняется на протяжении 5 циклов без значительной потери активности. Однако для другого типа катализатора $\text{Mo}/\text{PAF-30-Im}$ наблюдается снижение конверсии ДБТ уже после второго цикла использования вплоть до практи-

чески полной дезактивации на пятом цикле. Это, предположительно, может быть связано с вымыванием каталитически активных центров на основе молибдена, иммобилизованных на поверхности пористого носителя путем электростатического взаимодействия.

Данное предположение хорошо согласуется с результатами элементного анализа катализаторов до и после реакции окисления, что демонстрирует различную силу связывания металла с каркасом PAF-30, модифицированного катионными фрагментами различной природы (табл. 4).

Окисление сернистых соединений различных классов. Поскольку СС нефтяных фракций представлены большим количеством разнообразных субстратов, была исследована возможность окисления их различных классов в присутствии катализатора $\text{Mo}/\text{PAF-30-NEt}_3$, который обладает не только высокой активностью в реакции окисления ДБТ, но и демонстрирует высокую стабильность на протяжении по крайней мере 5 циклов повторного использования (рис. 7). Окисление проводили в присутствии шестикратного избытка пероксида водорода при температуре 60°C .

Окисление СС различных классов показало, что наиболее трудным при окислительном обессеривании является удаление бензотиофена. Вероятно, легкое окисление дибензотиофена и его производных в сравнении с бензотиофеном связано с более

Таблица 4. Результаты элементного анализа катализаторов до и после реакции окисления

Катализатор	Фактическое содержание Мо, мас. %	
	Мо/PAF-30-NEt ₃	Мо/PAF-30-Im
Свежеприготовленный	4.1	3.8
Отработанный (после 5 цикла)	4.0	1.5

высокой электронной плотностью на атоме серы с присоединенными ароматическими кольцами, богатыми электронами, что благоприятствует механизму электрофильного присоединения для окисления серы [35].

Окисление сернистых соединений проходит через образование промежуточного продукта – сульфоксида – с последующим окислением до сульфона по следующей схеме реакции:

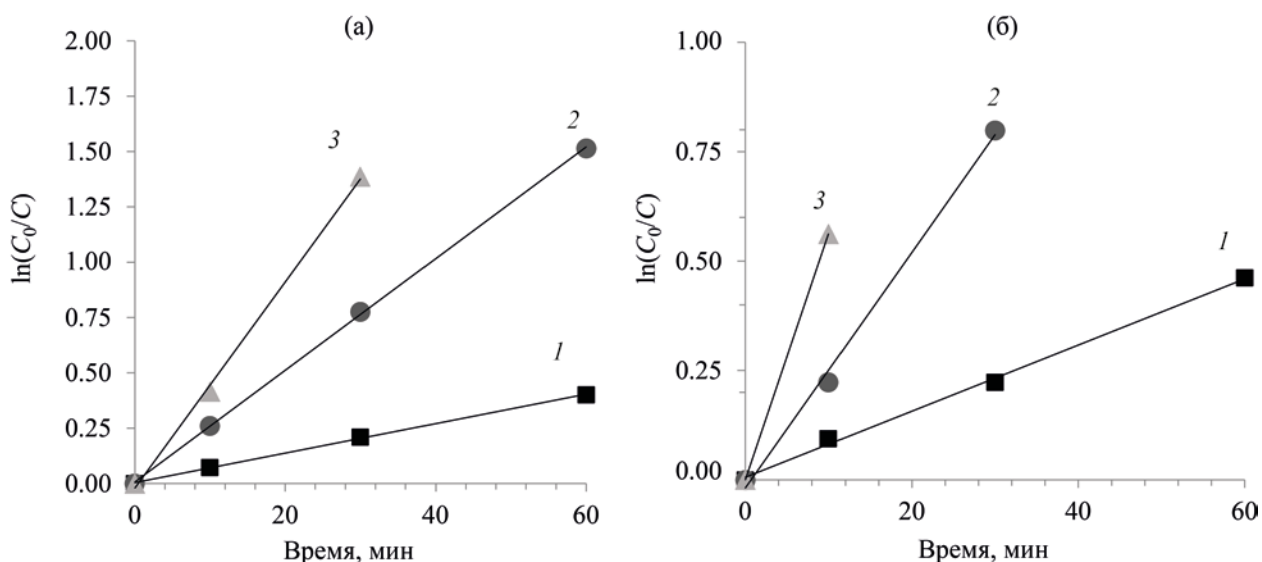
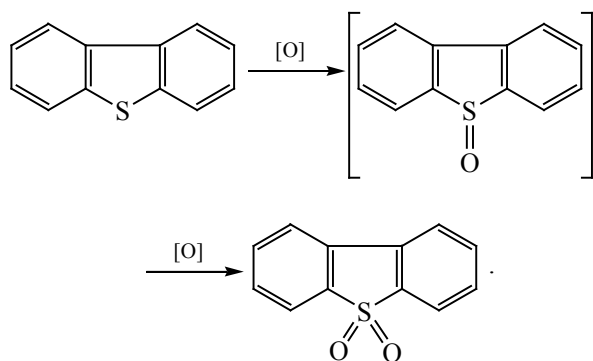


Рис. 8. Кинетические кривые окисления ДБТ в присутствии катализаторов Мо/PAF-30-NEt₃ (а) и Мо/PAF-30-Im (б) для разных температур, °С: 20 (1), 40 (2) и 60 (3).

Согласно литературным данным, окисление сульфоксидов до сульфонов идет со значительно большими скоростями, чем образование сульфоксидов, поэтому порядок реакций окисления ДБТ был принят псевдо-первый [36, 37]. Линейный участок кинетической кривой был выбран для расчета константы скорости при 20, 40 и 60°C. Порядок реакции подтвержден графически в координатах «ln(C₀/C) – время». Как показано на рис. 8, линейная зависимость подтверждает первый порядок реакции. Для расчета кинетических параметров окисления ДБТ были выбраны два катализатора Мо/PAF-30-NEt₃ и Мо/PAF-30-Im.

Опираясь на формулы: $-\frac{dc}{c} = kdt$ и $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$, экспериментальные данные были нанесены на график в координатах «ln(C₀/C) – время, мин⁻¹», где C₀ и C – начальная и текущая концентрации ДБТ, соответственно. Рассчитанные константы скорости реакции для температур 20, 40 и 60°C составляли 0.0067, 0.025 и 0.046 мин⁻¹ для катализатора

Mo/PAF-30-NEt₃ и 0.0076, 0.027 и 0.056 мин⁻¹ для Mo/PAF-30-Im, соответственно.

Энергия активации для окисления ДБТ была рассчитана по уравнению Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A,$$

где E_a – энергия активации (кДж/моль), R – универсальная газовая постоянная (8.314×10^{-3} кДж/моль·К), T – температура (К) и A – предэкспоненциальный коэффициент. Исходя из полученных констант скорости реакции, энергия активации окисления ДБТ в присутствии катализаторов Mo/PAF-30-NEt₃ и Mo/PAF-30-Im составила 39.6 и 40.7 кДж/моль, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы были синтезированы новые молибденсодержащие катализаторы на основе PAF-30, используемого в качестве гидрофобного носителя, для процесса окисления модельных смесей сернистых соединений. Носитель модифицировали различными азотсодержащими фрагментами для закрепления молибдат-иона посредством образования ионной связи. Состав и структура полученного катализатора доказаны рядом физико-химических исследований. Подобраны оптимальные условия окислительного обессеривания модельного топлива, содержащего различные классы сернистых соединений: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.); 60°C; 60 мин; катализатор – Mo/PAF-30-NEt₃. Показано, что катализатор на основе PAF-30-NEt₃ работает в течение пяти циклов без значительной потери активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044, <https://rscf.ru/project/22-79-10044/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акопян Аргам Виликович, доцент, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Есева Екатерина Андреевна, науч. сотр., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7538-9012>

Лукашов Максим Олегович, техник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4656-6232>

Куликов Леонид Андреевич, ст. науч. сотр., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Filippis P.D., Scarsella M.* Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes // *Energy & Fuels*. 2003. V. 17. № 6. P. 1452–1455. <https://doi.org/10.1021/ef0202539>
2. *Рудякова Е.В.* Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. техн. университета, 2013. 56 с.
3. *Kilanowski D.R., Teeuwen H., Beer V.H.J., Gates B.C., Schuit G.C.A., Kwart H.* Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, and related compounds catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: low-pressure reactivity studies // *J. of Catalysis*. 1978. V. 55. № 2. P. 129–137. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90199-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90199-9)
4. *Ghubayra R., Nuttall C., Hodgkiss S., Craven M., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids // *App. Catal. B: Environ.* 2019. V. 253. P. 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.063>
5. *Lin L., Hong L., Jianhua Q., Jinjuan X.* Progress in the technology for desulfurization of crude oil // *China Petr. Proces. Petrochem. Tech.* 2010. V. 12. № 4. P. 1–6.
6. *Babich I.V., Moulijn J.A.* Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Fuel*. 2003. V. 82. № 6. P. 607–631. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1)
7. *Гриднева Е.С.* Десульфурация нефтепродуктов под действием ультразвука. Автореф. дис. канд. техн. наук (05.17.08). Московский гос. ун-тет инженерной экологии (МГУИЭ). М., 2010. 28 с.
8. *Chica A., Corma A., Domine M.E.* Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor // *J. of Catalysis*. 2006. V. 242. № 2. P. 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.013>
9. *Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T.* Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction //

- Energy & Fuels. 2000. V. 14. № 6. P. 1232–1239. <https://doi.org/10.1021/ef000096i>
10. Mokhtar W.W., Kader A.A., Bakar A.W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // Fuel Proces. Tech. 2012. V. 101. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.004>
 11. Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // Chem. Comm. 2001. № 23. P. 2494–2495. <https://doi.org/10.1039/B108411A>
 12. Sano Y., Sugahara K., Choi K., Korai Y., Mochida I. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil // Fuel. 2005. V. 84. № 7–8. P. 903–910. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.019>
 13. Park J.G., Chang H.K., Yi K.B., Park J., Han S., Cho S., Kim J. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica // App. Catal. B: Environ. 2008. V. 81. № 3–4. P. 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.014>
 14. Li F., Zhang Z., Feng J., Cai X., Xu P. Biodesulfurization of DBT in tetradecane and crude oil by a facultative thermophilic bacterium *Mycobacterium goodii* X7B // J. of Biotechnology. 2007. V. 127. № 2. P. 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.07.002>
 15. Kareem S.A., Aribike D.S., Nwachukwu S.C.U., Latinwo G.K. Microbial desulfurization of diesel by *Desulfobacterium indolicum* // J. Environ. Sci. Eng. 2012. V. 54. № 1. P. 98–103.
 16. Komintarachat C., Trakarnpruk W. Oxidative desulfurization using polyoxometalates // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 6. P. 1853–1856. <https://doi.org/10.1021/ie051199x>
 17. Zhao P.P., Zhang M.J., Wu Y.J., Wang J. Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 19. P. 6641–6647. <https://doi.org/10.1021/ie202232j>
 18. Ghorbani N., Moradi G. Oxidative desulfurization of model and real oil samples using Mo supported on hierarchical alumina-silica: process optimization by Box–Behnken experimental design // Chinese J. Chem. Eng. 2019. V. 27. № 11. P. 2759–2770. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.037>
 19. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110> [Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarın S.V., Semerikova O.L., Zaikov Yu.P. Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 48–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544114010101>].
 20. Акопян А.В., Домашкин А.А., Поликарпова П.Д., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Пероксидное окислительное обессеривание негидроочищенного вакуумного газойля // Химическая технология. 2017. Т. 18. № 12. С. 545–548. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050020>
 21. Garcia-Gutierrez J.L., Fuentes G.A., Hernandez-Teran M.E., Garcia P., Murrieta-Guevara F., Jimenez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: the effect of system parameters on catalytic activity // App. Catal. A: Gen. 2008. V. 334. № 1–2. P. 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.024>
 22. Sundararaman R., Song C. Catalytic oxidative desulfurization of diesel fuels using air in a two-step approach // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 5. P. 1890–1899. <https://doi.org/10.1021/ie403445f>
 23. Sikarwar P., Kumar U.K.A., Gosu V., Subbaramaiah V. Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 2. P. 1736–1744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.021>
 24. Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N. Model fuel oxidation in the presence of molybdenum-containing catalysts based on SBA-15 with hydrophobic properties // ACS Omega. 2021. V. 6. № 41. P. 26932–26941. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03267>
 25. Dadashi M., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F. The performance of micro-meso-pore HY zeolite for supporting Mo toward oxidation of dibenzothiophene // Environ. Sci. Pol. Res. 2020. V. 27. № 24. P. 30600–30614. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09266-2>
 26. Taghizadeh M., Mehrvarz E., Taghipour A. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // Rev. Chem. Eng. 2020. V. 36. № 7. P. 831–858. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0058>
 27. Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 50. P. 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
 28. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sanchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // Appl. Catal. A:

- Gen. 2014. V. 469. P. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.052>
29. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016. V. 117. P. 729–743. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
30. Plietzsch O., Schilling C.I., Tolev M., Nieger M., Richert C., Muller T., Brase S. Four-fold click reactions: Generation of tetrahedral methane- and adamantane-based building blocks for higher-order molecular assemblies // *Org. Biomol. Chem.* 2009. V. 7. P. 4734–4743. <https://doi.org/10.1039/B912189G>
31. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catal. Comm.* 2022. V. 170. P. 106486. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106486>
32. Lu W., Sculley J.P., Yuan D., Krishna R., Wei Z., Zhou H. Polyamine-tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas // *Angewandte Chemie.* 2012. V. 51. № 30. P. 7480–7484. <https://doi.org/10.1002/anie.201202176>
33. Chen K., Xie S., Iglesia E., Bell A.T. Structure and properties of zirconia-supported molybdenum oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane // *J. Catal.* 2000. V. 189. № 2. P. 421–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2720>
34. Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // *Pure Appl. Chem.* 2021. V. 93. № 2. P. 231–241. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0901>
35. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamontier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review // *Catalysts.* 2018. V. 8. № 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>
36. Jiang W., Dong L., Liu W., Guo T., Li H.P., Zhang M., Zhu W.S., Li H.M. Designing multifunctional SO₃H-based polyoxometalate catalysts for oxidative desulfurization in acid deep eutectic solvents // *RSC Advances.* 2017. V. 7. P. 55318–55325. <https://doi.org/10.1039/c7ra10125b>
37. Zhu W.S.A., Li H.M., Gu Q.Q., Wu P.W., Zhu G.P., Yan Y.S., Chen G.Y. Kinetics and mechanism for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxomolybdenum amino acid complexes in water-immiscible ionic liquids // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2011. V. 336. P. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.12.003>