

ОКИСЛЕНИЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТАХ

© П. Д. Поликарпова, А. О. Коптелова, Н. А. Синикова, А. В. Акопян, А. В. Анисимов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 20 апреля 2022 г.
После доработки 26 августа 2022 г.
Принята к публикации 6 сентября 2022 г.

Гетерополикислоты, химически иммобилизованные на поверхности аминифункционализированных мезопористых силикатов типа MCM-41 и SBA-15, исследованы в реакциях окисления модельных смесей сераорганических соединений в сларри-режиме. Синтезированные катализаторы изучены при помощи комплекса физико-химических методов: низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, элементного анализа, ИК-спектроскопии. Описано влияние основных параметров окисления (время реакции, температура, природа катализатора и носителя, количество окислителя) на конверсию дибензотиофена. Подобраны оптимальные условия окисления модельной смеси дибензотиофена, позволяющие достичь исчерпывающего окисления субстрата. Доказано, что катализаторы могут быть использованы не менее 5 циклов без регенерации и потери активности.

Ключевые слова: окислительное обессеривание; пероксид водорода; гетерополикислоты; мезопористые катализаторы; дибензотиофен

DOI: 10.31857/S0044461822070039; EDN: DLYPSR

Наращивание добычи нефти в России приводит к истощению разработанных месторождений с относительно низким содержанием сернистых соединений и к увеличению доли тяжелой высокосернистой нефти в добываемом сырье.

Наиболее распространенным методом очистки углеводородных топлив от серы служит гидроочистка [1, 2], но использование данной технологии на небольших нефтеперерабатывающих заводах России практически невозможно из-за высоких капитальных затрат и отсутствия источников дешевого водорода, необходимого для проведения этого процесса. Поэтому актуальным является поиск новых безводородных технологий снижения содержания серы как в различных нефтяных дистиллятах, так и в сырой нефти [3, 4].

Среди альтернативных гидроочистке методов удаления серы из нефтяного сырья наибольшие перспективы для внедрения в промышленность имеет процесс окислительного обессеривания, заключающийся в окислении сернистых соединений и их

последующем извлечении методами адсорбции и экстракции [5, 6]. Наиболее подходящим окислителем для указанного процесса является пероксид водорода, поскольку для окисления им серосодержащих соединений не требуется поддержания высоких температур, а единственным образующимся побочным продуктом является вода [7, 8].

Соединения переходных металлов, способные к образованию пероксокомплексов в присутствии пероксида водорода, получили широкое применение как катализаторы окисления серосодержащих соединений [9–11]. Среди таких металлов наиболее часто используются вольфрам и молибден, а также ванадий, однако активность последнего в окислении сернистых соединений ниже двух предыдущих [12–14].

Перспективными носителями для создания гетерогенных катализаторов окисления сернистых соединений являются мезопористые материалы типа MCM-41 и SBA-15 благодаря следующим преимуществам перед цеолитами и оксидами металлов: оптимальный размер пор для диффузии сераоргани-

ческих субстратов (2–5 нм), легкость модификации и возможность регенерации [14–16]. Модифицирование поверхности мезопористых материалов различными функциональными группами позволяет получать более активные мезопористые системы, используемые в различных областях нефтепереработки. Из литературных данных известно, что окисление сернистых соединений интенсивно протекает в кислой среде [17, 18], что стимулирует рост числа исследований по окислительному обессериванию в присутствии кислотных катализаторов, в том числе на основе гетерополиоксидов [19–22].

Одним из основных недостатков использования гетерогенных катализаторов, ограничивающих их широкое применение в окислительном обессеривании, является вымывание активной части катализатора с поверхности носителя. Для ее решения используют химическое модифицирование носителей, например, на поверхности синтезируемых амминосодержащих мезопористых силикатов закрепляют металлосодержащие компоненты [23, 24].

Цель работы — синтез мезопористых аминофункционализированных катализаторов на основе SBA-15 (мезопористый кремнезем Santa Barbara Amorphous) и MCM-41 (мезопористый кремнезем Mobil Composition of Matter), содержащих фосфорновольфрамовую и фосфорномолибденовую кислоты, и оценка их активности в реакциях окисления серосодержащих соединений.

Экспериментальная часть

Для синтеза MCM-41 и SBA-15 были использованы следующие реактивы: цетилтриметиламмоний бромид (не менее 98%, кат. номер 219374, Sigma-Aldrich), симметричный триблок-сополимер Pluronic P123 (ч.д.а., кат. номер 435465, Sigma-Aldrich), тетраэтоксисилан (не менее 98%, Acros Organics), NH_3 (не менее 25 мас%, ООО «Сигма-Тек»), HCl (не менее 37%, ООО «Сигма-Тек»), NaOH (ч.д.а., ООО ТД «ХимМед»). Для модифицирования поверхности MCM-41 и SBA-15 использовали: 3-аминопропилтриметоксисилан (97%, кат. номер 281778, Sigma-Aldrich), гетерополиоксиды $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (кат. номер P4006, Sigma-Aldrich) и $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (кат. номер 221856, Sigma-Aldrich).

Для окисления модельных смесей были использованы следующие реактивы: пероксид водорода (50%, ООО «ПраймКемикалГрупп»), дибензотиофен (98%, кат. номер D32202, Sigma-Aldrich), бензотиофен (98%, кат. номер 8.41538, Sigma-Aldrich), дибен-

зилсульфид (95%, кат. номер 33820, Sigma-Aldrich), 4-метилдобензотиофен (96%, кат. номер 496901, Sigma-Aldrich), 4,6-диметилдобензотиофен (97%, кат. номер 479411, Sigma-Aldrich), додекан (97.5%, АО «ЛенРеактив»).

Синтез MCM-41 проводили согласно [25] из тетраэтоксисилана в 25%-ном водном растворе аммиака в присутствии цетилтриметиламмоний бромид в качестве поверхностно-активного вещества. Синтез SBA-15 осуществляли согласно [26] из тетраэтоксисилана в 1.6 М растворе HCl , используя в качестве темплата Pluronic P123.

Функционализацию носителей аминогруппами проводили путем смешения с 3-аминопропилтриметоксисиланом. В полипропиленовой колбе растворили 9.69 г мезопористого кремнезема (MCM-41 или SBA-15) в 400 мл 0.075 М раствора соляной кислоты, температуру реакционной смеси повысили до 40°C и далее добавляли в течение 1 ч 4.9 мл 3-аминопропилтриметоксисилана. Смесь перемешивали в течение 24 ч, фильтровали на воронке Бюхнера и выдерживали в сушильном шкафу по 4 ч последовательно при температурах 80, 90, 100 и 110°C.

Гетерополиоксиды были нанесены в трех соотношениях: в недостатке (так, чтобы часть аминогрупп оставалась свободными); в стехиометрическом соотношении [для получения на поверхности носителя средней соли $(\text{SBA}-\text{NH}_3)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$]; в избытке [для получения кислой соли $(\text{SBA}-\text{NH}_3)_x(\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$]. Полученные образцы обозначены как $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ (2/3), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ (1) и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ (3/2) соответственно. 0.9730–2.1892 г $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ или 0.6206–1.3965 г $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (мольное отношение NH_2 -группы/гетерополиоксид = 2, 3, 4, 5) растворяли в 25 мл дистиллированной воды (дистиллированная вода получена с помощью аквадистиллятора медицинского электрического АЭ-5, ООО «ПФ Ливам»). Затем 1 г аминофункционализированного носителя добавили к водным растворам и интенсивно перемешивали в течение 8 ч при 60°C. Твердые продукты отфильтровывали, трижды промывали дистиллированной водой и затем выдерживали в сушильном шкафу последовательно по 4 ч при температурах 80, 90, 100 и 110°C.

Характеристики пористой структуры образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) (Micromeritics) по стандартной методике.* Перед анализом порошки катализаторов вакуумировали

* https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gemini_VII_2390_Keypad_Operator_Manual_Rev_1.03_Feb_2009.pdf

при 120°C (температура вакуумизации катализаторов на основе нефункционализированных носителей MCM-41 и SBA-15 составляла 350°C) в течение 12 ч до достижения давления $3 \cdot 10^{-3}$ атм. Изотерму адсорбции–десорбции азота регистрировали при температуре 77 К, характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность была рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$, общий объем пор рассчитан по модели Баррета–Джойнера–Халенды при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet IR-2000 (ThermoScientific) в диапазоне 4000–500 см^{-1} с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения (приставка Multi-reflection HATR, кристалл – ZnSe 45°) для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Количество аминогрупп в аминифункционализированных MCM-41 и SBA-15 определяли методом кислотного титрования, для чего навеску 0.5 г образца, содержащего аминогруппы, суспендировали 15 мин в 15 мл 0.1 М раствора HCl. Полученный раствор центрифугировали, отделяли кислоту, образец промывали 20 мл дистиллированной воды и высушивали при 100°C в течение 1 ч. Сухой образец помещали в раствор, состоящий из 30 мл 0.1 М раствора NaCl и 20 мл 0.1 М раствора NaOH, и перемешивали 20 мин. После центрифугирования раствора и отделения от него мезопористого кремнезема добавляли индикатор ксиленоловый синий (ООО «БАЗИС ОРГАНИКА»), приготовленный в дистиллированной воде с добавлением 5.3 мл 0.05 М NaOH на 10 мг индикатора. Полученный раствор титровали 0.1 М HCl до изменения окраски раствора с синей на красную. Расчет количества аминогрупп производили исходя из уменьшения содержания NaOH после взаимодействия с MCM-41 и SBA-15.

Определение элементного состава методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа проводили на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, New Wave). Порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из H_3BO_3 (х.ч., АО «ЛенРеактив») и накрывали лавсановой пленкой (6 мкм, ООО «Экросхим»), которую прижимали к кювете оправой в виде кольца.

Окисление проводили следующим образом: к 5 мл раствора, содержащего сераорганический субстрат (0.05 мас%) в додекане, добавляли рассчитанное количество катализатора [$w(\text{кат.}) = 0.1\text{--}2$ мас%] и пе-

роксида водорода (мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 2:1\text{--}6:1$).

$$w(\text{кат.}) = \frac{m_{(\text{кат.})}}{m_{(\text{мод.смесь})}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $w(\text{кат.})$ — дозировка катализатора (мас%), $m_{(\text{кат.})}$ — масса катализатора (г), $m_{(\text{мод.смесь})}$ — масса модельной смеси (г).

Реакцию проводили при 40–80°C в течение 5–120 мин, после чего реакцию смесь фильтровали для отделения катализатора и промывали водой от оставшегося пероксида водорода. Состав реакционной смеси до и после реакции окисления анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл-2000М (ЗАО СКБ Хроматэк) с пламенно-ионизационным детектором. Колонка — Zebron (Phenomenex), $l = 30$ м, $d = 0.32$ мм, жидкая фаза ZB-1 (100% диметилполисилоксан), при программировании температуры от 150 до 250°C. Хроматограммы записывали и анализировали с использованием программы «Хроматэк Аналитик 1.5». Условия проведения анализа реакционной смеси: газ-носитель — азот ($P = 200$ кПа), объемная скорость потока 30 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$; начальная температура колонки 150°C; температура инжектора 150°C; температура детектора 250°C; скорость нагрева колонки 20 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В качестве продуктов окисления после проведения реакции зафиксированы сульфоны.

Обсуждение результатов

Функционализацию полученных носителей MCM-41 и SBA-15 проводили методом постмодификации с использованием соединений, в структуру которых входили реакционноспособные аминопропильные группы. Такой способ с закреплением функциональных групп на поверхности носителей позволяет избежать вымывания гетерополиоксидов из пор носителя в процессе окисления.

Согласно полученным данным кислотного титрования степень модификации составила 93%, что свидетельствует об эффективности используемого метода функционализации носителей. Количество аминогрупп на полученных носителях составило $(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ моль \cdot г $^{-1}$ (теоретическое количество — $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot г $^{-1}$).

Иммобилизация различного количества гетерополиоксидов $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ на аминифункционализированные носители позволила получить катализаторы с различным мольным соотношением гетерополиоксидов и аминогрупп. Содержание мо-

Таблица 1
Содержание металлов в синтезированных катализаторах

Катализатор	Гетерополиокислота: :NH ₂ (мольн.)	Количество молибдена, мас%		Количество вольфрама, мас%	
		теоретическое	экспериментальное	теоретическое	экспериментальное
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -MCM-41 (2/3)	2:9	23.7	23.0 ± 0.3	—	—
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -MCM-41 (2/3)	2:9	—	—	38.7	37.6 ± 0.4
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -SBA-15 (1)	1:3	29.8	28.6 ± 0.3	—	—
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -SBA-15 (1)	1:3	—	—	45.0	43.8 ± 0.4
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -SBA-15 (3/2)	1:2	36.0	35.8 ± 0.3	—	—
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -SBA-15 (3/2)	1:2	—	—	51.9	50.9 ± 0.4

либдена и вольфрама в приготовленных катализаторах незначительно отличается от теоретического (табл. 1), что свидетельствует о полноте нанесения гетерополиокислот на поверхность носителя.

Модифицирование поверхности носителей аминпропильными группами ведет к снижению объема и диаметра пор, что связано с образованием связей —(CH₂)₃—NH₂ внутри пор (рис. 1, табл. 2). Для всех образцов носителей характерна изотерма адсорбции-десорбции азота IV типа с выраженной петлей гистерезиса, а также стадия капиллярной конденсации в диапазоне парциальных давлений 0.4–0.8, что свидетельствует о наличии мезопористого каркаса. Важно отметить, что наблюдается образование большого количества микропор в образцах на основе MCM-41 по сравнению с SBA-15, что отражается на активности катализаторов. Нанесение гетерополиокислот на поверхность носителя ведет к снижению площади

поверхности, а также к уменьшению размера пор полученных катализаторов. Это свидетельствует о том, что гетерополиокислоты находятся внутри пор мезопористых материалов.

В ИК-спектрах (рис. 2) носителя NH₂-SBA-15 зафиксированы пики, отвечающие связям, характерным для материала типа SBA-15: 805 см⁻¹ (симметричные валентные колебания Si—O—Si), 960 см⁻¹ (деформационные колебания Si—O—H) и 1060–1100 см⁻¹ (асимметричные валентные колебания Si—O—Si). В спектрах катализаторов присутствуют колебания слабой интенсивности, отвечающие связям в соответствующих гетерополиокислотах [27, 28]. Это может свидетельствовать о том, что гетерополиокислоты были иммобилизованы в каналы NH₂-SBA-15 без повреждения исходной структуры.

Одними из наиболее трудноудаляемых сераорганических соединений из реальных топлив являются

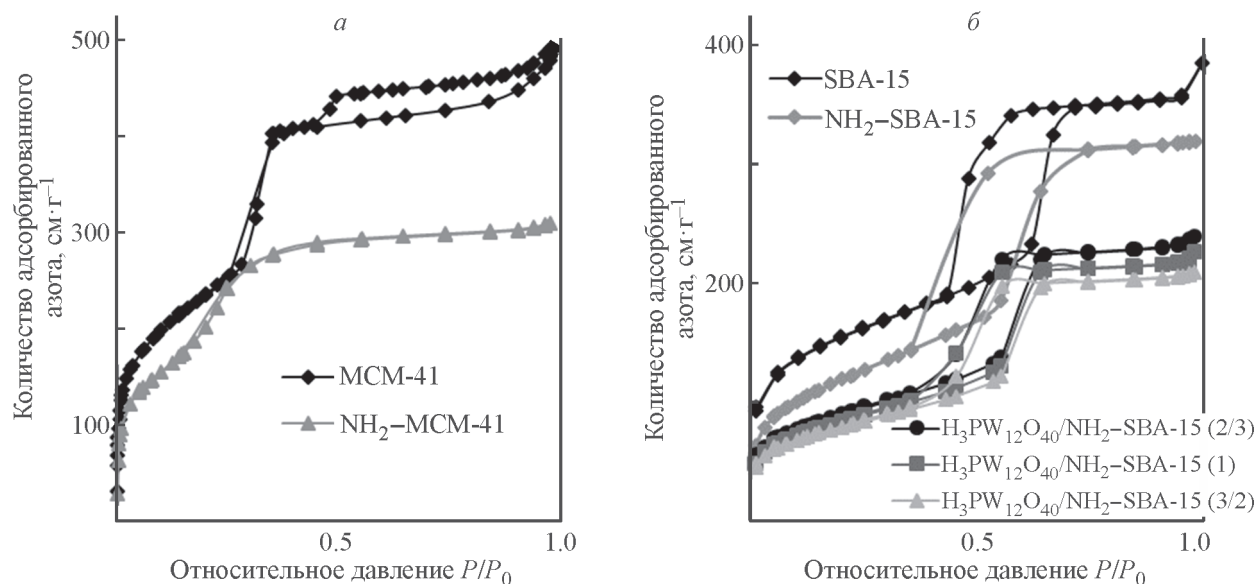


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов на основе MCM-41 (а) и SBA-15 (б).

Таблица 2

Структурные характеристики мезопористых материалов типа MCM-41 и SBA-15 и каталитических систем на их основе

Образец	Площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Диаметр пор, Å
MCM-41	846	0.75	23
NH ₂ -MCM-41	702	0.52	22
SBA-15	521	0.53	47
NH ₂ -SBA-15	428	0.49	46
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SBA-15 (2/3)	320	0.37	44
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SBA-15 (1)	298	0.34	43
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SBA-15 (3/2)	281	0.32	43

производные бензо- и дибензотиофенов. Исходя из этого в качестве модельной смеси был использован раствор дибензотиофена в додекане, содержащий 0.05 мас% серы.

Увеличение степени заполнения носителя фосфорновольфрамовой кислотой с 40 до 60% способствует ускорению реакции окисления дибензотиофена, дальнейшее его повышение резко снижает конверсию (рис. 3, а). По-видимому, снижение конверсии при увеличении содержания гетерополикислоты связано с уменьшением размера пор за счет объемных анионов фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот, что согласуется с данными, полученными методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 2).

В связи с тем что все катализаторы показали высокую активность в окислении дибензотиофена, продолжительность окисления была уменьшена до

20 мин (рис. 3, в), поскольку в этом случае молибденсодержащие катализаторы проявляют значительно меньшую активность по сравнению с вольфрамсодержащими аналогами. Это хорошо согласуется с литературными данными, свидетельствующими о меньшей активности в окислительных реакциях пероксокомплексов молибдена по сравнению с вольфрамсодержащими пероксокомплексами [5, 14].

Активность катализаторов на основе MCM-41 и SBA-15 примерно одинакова (рис. 3, в), что может свидетельствовать об отсутствии стерических факторов диффузии дибензотиофена в поры носителя при использовании обоих носителей.

В присутствии всех полученных катализаторов активное окисление начинается при температуре 60°C (рис. 4), что можно объяснить затрудненной диффузией дибензотиофена в поры катализатора при низких температурах [29]. Повышение температуры до 80°C (рис. 4, в) приводит к небольшому росту конверсии, при этом известно, что в данных условиях начинается разложение пероксида водорода, а также могут протекать побочные реакции окисления ароматических соединений [8]. В связи с этим в дальнейшей работе окисление модельных смесей проводили при 60°C.

В присутствии всех катализаторов наблюдается значительное снижение конверсии при уменьшении количества пероксида водорода с шести- до двукратного, что можно объяснить снижением скорости реакции. Оптимальными условиями проведения окисления для достижения максимальной конверсии дибензотиофена являются: время окисления — 20 мин, четырехкратный избыток пероксида водорода, катализатор — H₃PW₁₂O₄₀/NH₂-SBA-15.

При увеличении содержания катализатора в реакционной системе наблюдается рост конверсии дибензотиофена (рис. 5, б). Дальнейшее увеличение количества катализатора нецелесообразно в связи

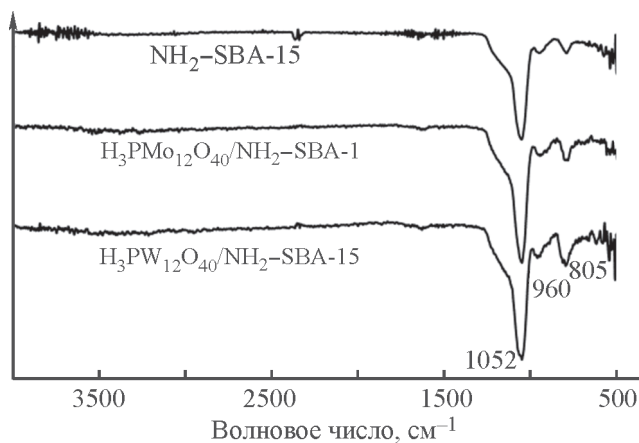


Рис. 2. ИК-спектры катализаторов на основе NH₂-SBA-15.

Степень заполнения аминогрупп гетерополикислотами составляет 2/3.

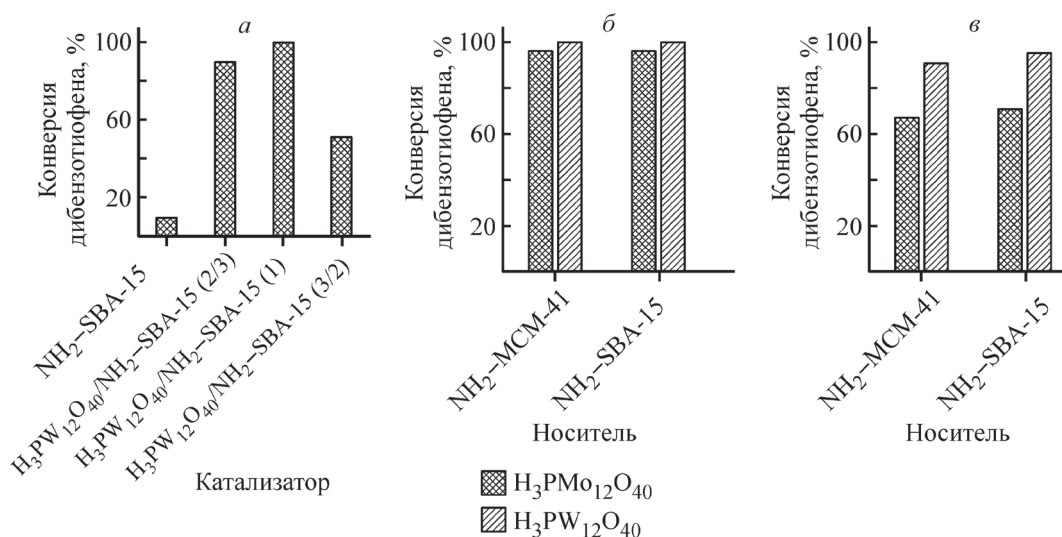


Рис. 3. Зависимость конверсии дибензотиофена от: *a* — степени заполнения носителя $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [условия окисления: 60°C, 20 мин, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, $w(\text{кат.}) = 0.5\%$], *б* — природы катализатора [условия окисления: 60°C, 30 мин, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, $w(\text{кат.}) = 0.5\%$], *в* — природы катализатора [условия окисления: 60°C, 20 мин, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, $w(\text{кат.}) = 0.5\%$].

с его высоким расходом, а также в связи с возможностью увеличения скорости разложения пероксида водорода, которое происходит в присутствии переходных металлов.

Окисление сернистых соединений различных классов проводили в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов по причине их более высокой каталитической активности (рис. 3–5).

Способность серосодержащих соединений к окислению в присутствии синтезированных катализаторов падает в ряду дибензилсульфид > дибензотиофен > метилдибензотиофен > диметилдибензотиофен > бензотиофен (табл. 3). При переходе к ароматиче-

ским серосодержащим соединениям не удается добиться их полного превращения в сульфоны. Наличие метильных групп в дибензотиофенах создает стericкие затруднения и негативно сказывается на конверсии при использовании катализатора на основе MCM-41.

Повторное использование катализатора не влияет на конверсию дибензотиофена: после пяти рециклов конверсия дибензотиофена сохраняется на уровне 99% в следующих условиях окисления: 60°C, 30 мин, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, $w(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-SBA-15}) = 0.5\%$.

Практически не наблюдается уменьшения содержания металла в катализаторе после реакции окисле-

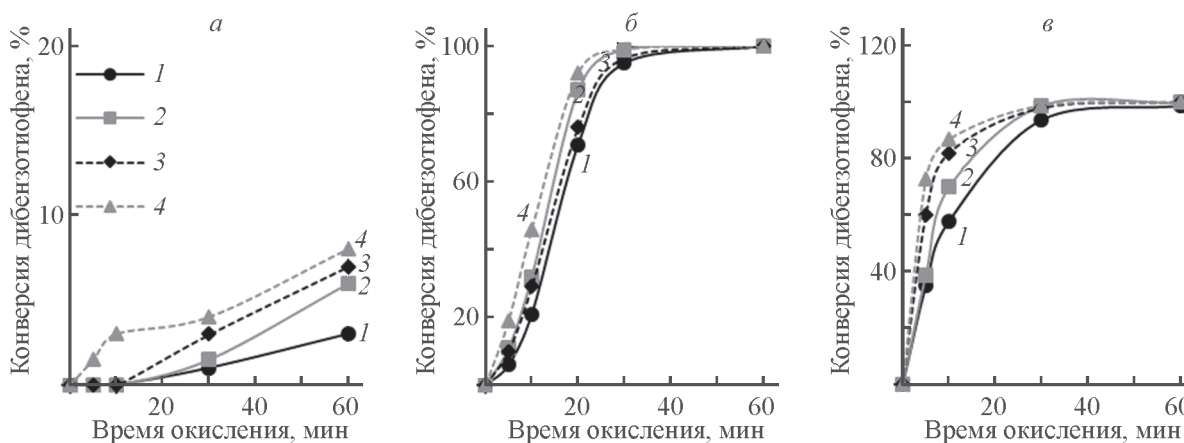


Рис. 4. Зависимость конверсии дибензотиофена от времени и температуры окисления: *a* — 40, *б* — 60, *в* — 80°C. Условия реакции: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, $w(\text{кат.}) = 0.5\%$; катализатор: 1 — $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, 2 — $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, 3 — $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-SBA-15}$, 4 — $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{NH}_2\text{-SBA-15}$.

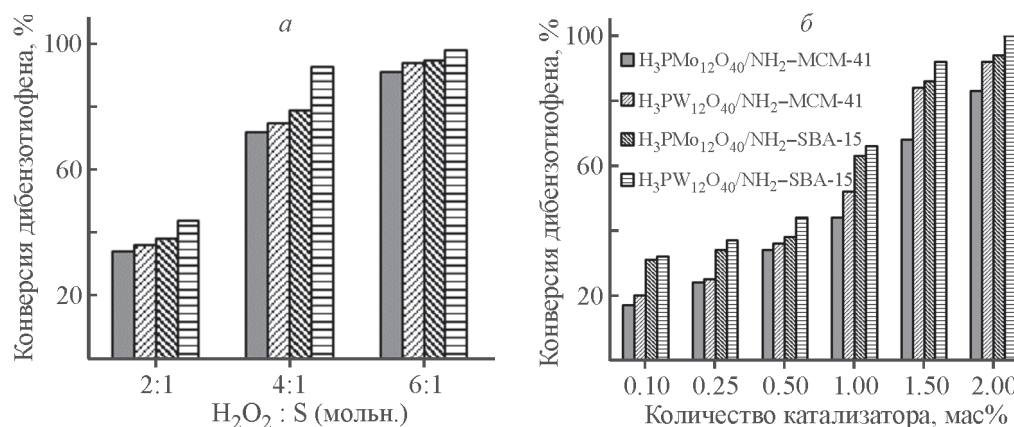


Рис. 5. Зависимость конверсии дибензотиофена от: *а* — количества окислителя [условия реакции: 60°C, 20 мин, $w(\text{кат.}) = 0.5\%$], *б* — количества катализатора (условия реакции: 60°C, 20 мин, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 2:1$; в отсутствие катализатора конверсия дибензотиофена составляет 9.8%).

Таблица 3

Показатели конверсии серосодержащих соединений в присутствии различных катализаторов [60°C, 20 мин, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$, $w(\text{кат.}) = 0.5\%$]

Соединение	Конверсия, %	
	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -MCM-41	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /NH ₂ -SBA-15
Дибензилсульфид	100	100
Бензотиофен	33	43
Дибензотиофен	75	93
4-Метилдибензотиофен	34	85
4,6-Диметилдибензотиофен	28	74

ния: массовая доля вольфрама в катализаторе до окисления 37.6%, после пяти циклов окисления — 36.9% (катализатор H₃PW₁₂O₄₀/NH₂-SBA-15). Данный факт позволяет утверждать, что при проведении реакции окисления практически не происходит вымывания активной фазы катализатора.

Выводы

Модификация поверхности носителей аминпропильными группами ведет к снижению объема и диаметра пор, что связано с образованием связей $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ внутри пор, а гетерополикислоты включаются в структуру катализаторов без ее повреждения. Вольфрамсодержащие катализаторы являются более активными в реакциях окисления дибензотиофена по сравнению с молибденсодержащими аналогами. Оптимальными условиями проведения окисления для достижения максимальной конверсии дибензотиофена являются: 20 мин, четырехкратный избыток пероксида водорода, катализатор — H₃PW₁₂O₄₀/NH₂-SBA-15, который может

быть использован повторно без потери активности и вымывания активной фазы гетерополикислоты с поверхности носителя.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

П. Д. Поликарпова синтезировала носители и катализаторы, проводила ИК-спектрометрический анализ носителей и катализаторов, подготавливала рисунки для статьи; А. О. Коптелова проводила ката-

литические эксперименты по окислению модельных смесей сернистых соединений синтезированными катализаторами; А. В. Акопян подобрал методики синтеза носителей, участвовал в синтезе носителей и катализаторов, проводил элементный анализ синтезированных катализаторов; Н. А. Синикова разработала методику синтеза катализаторов, проводила низкотемпературную адсорбцию–десорбцию носителей и катализаторов, ИК-спектрометрический анализ носителей и катализаторов; А. В. Анисимов разработал концепцию исследования и сформулировал конкретную цель работы.

Информация об авторах

Акопян Аргам Виликович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Поликарпова Полина Димитровна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0456-8248>

Коптелова Анна Олеговна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3907-3701>

Синикова Наталья Александровна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Анисимов Александр Владимирович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9272-2913>

Список литературы

- [1] 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. N 6. P. 607–631. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1)
- [2] 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. N 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>
- [3] Abro R., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S. S., Yu G., Qazi A. B., Gao S., Chen X. A Review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // *RSC Adv*. 2014. V. 4. N 67. P. 35302–35317. <https://doi.org/10.1039/C4RA03478C>
- [4] Dehghan R., Anbia M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A Review // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 167. P. 99–116. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.015>
- [5] Акопян А. В., Плотников Д. А., Поликарпова П. Д., Кедало А. А., Егзарьянц С. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Глубокая очистка вакуумного газойля методом окислительного обессеривания // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 524–528. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050010> [Akopyan A. V., Plotnikov D. A., Polikarpova P. D., Kedalo A. A., Egazar'yants S. V., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. Deep purification of vacuum gas oil by the method of oxidative desulfurization // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 9. P. 975–978. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090019>].
- [6] 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 // *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. N 11. P. 2759–2770. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.037>
- [7] Zhang J., Wang A. J., Wang Y. J., Wang H. Y., Gui J. Z. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide: Catalysis of an amphipathic hybrid material supported on SiO₂ // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 245. P. 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.103>
- [8] Акопян А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 4. С. 100–114 [Akopyan A. V., Fedorov R. A., Andreev B. V., Tarakanova A. V., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 529–542. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040018>].
- [9] Te M., Fairbridge C., Ring Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 219. N 1–2. P. 267–280. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00699-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00699-8)
- [10] Rivoira L., Martinez M. L., Anunziata O., Beltramone A. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 modified with Al and Ga as a highly active catalyst in the ODS of DBT // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 254. P. 96–113. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.019>
- [11] Muhammad Y., Shoukat A., Rahman A. U., Rashid H. U., Ahmad W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over Fe promoted Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts using hydrogen peroxide and formic acid as oxidants // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. N 3. P. 593–600. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.05.015>
- [12] Torres-Garcia E., Galano A., Rodriguez-Gattorno G. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxo-metallate complexes of WO_x-ZrO₂: Thermochemical, structural, and reactivity indexes analyses // *J. Catal.* 2011. V. 282. N 1. P. 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.010>
- [13] Alvarez-Amparan M. A., Cedeno-Caero L. MoO_x-VO_x based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of MoO_x-VO_x interaction on the catalytic performance // *Catal. Today*. 2017. V. 282. P. 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.002>

- [14] Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous catalysts based on MCM-41 // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 10. P. 10898–10903.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02583>
- [15] 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. N 2. P. 1736–1744.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.021>
- [16] Estephane G., Lancelot C., Blanchard P., Dufaud V., Chambrey S., Nuns N., Toufaily J., Hamiye T., Lamonier C. W-SBA based materials as efficient catalysts for the ODS of model and real feeds: Improvement of their lifetime through active phase encapsulation // *Appl. Catal. A*. 2019. V. 571. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.007>
- [17] Dehkordi A. M., Sobati M. A., Nazem M. A. Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid // *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. V. 17. N 5. P. 869–874.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60289-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60289-X)
- [18] Акопян А. В., Поликарпова П. Д., Плотников Д. А., Есева Е. А., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Обессеривание светлых дистиллятов путем окисления и ректификации газового конденсата // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 7. С. 781–787. <https://doi.org/10.1134/S0028242119070037> [Akopyan A. V., Polikarpova P. D., Plotnikov D. A., Eseva E. A., Tarakanova A. V., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. Desulfurization of light distillates by oxidation and rectification of gas condensate // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 6. P. 608–614.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119060033>].
- [19] Du Y., Lei J. H., Zhou L. N., Guo Z. R., Du X. D., Li J. S. Highly efficient deep desulfurization of fuels by meso/macroporous $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ at room temperature // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 105. P. 210–219.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.048>
- [20] Bryzhin A. A., Gantman M. G., Buryak A. K., Tarkhanova I. G. Bronsted acidic SILP-based catalysts with $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels // *Appl. Catal. B*. 2019. V. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938>
- [21] Hao L., Sun L., Su T., Hao D., Liao W., Deng C., Ren W., Zhang Y., Lu H. Polyoxometalate-based ionic liquid catalyst with unprecedented activity and selectivity for oxidative desulfurization of diesel in Omin BF_4 // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 358. P. 419–426.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.006>
- [22] Chermahini A. N., Rafiee M., Shaybanizadeh S. Lacunary phosphomolybdate PMo_{11} supported on mesoporous KIT-6 as catalyst for oxidative desulfurization of model diesel // *J. Porous Mater.* 2019. V. 26. N 6. P. 1691–1698.
<https://doi.org/10.1007/s10934-019-00770-6>
- [23] Luo G., Kang L., Zhu M., Dai B. Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 118. P. 20–27.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.001>
- [24] Pham X. N., Tran D. L., Pham T. D., Nguyen Q. M., Thi V. T. T., Van H. D. One-step synthesis, characterization and oxidative desulfurization of 12-tungstophosphoric heteropolyanions immobilized on amino functionalized SBA-15 // *Adv. Powder Technol.* 2018. V. 29. N 1. P. 58–65.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.10.011>
- [25] Глотов А. П., Левшаков Н. С., Вутолкина А. В., Лысенко С. В. Биметаллические серопонижающие добавки на основе структурированного алюмосиликата Al–MCM-41 к катализаторам крекинга // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 2. С. 167–173. <https://doi.org/10.7868/S0028242118020089> [Glotov A. P., Levshakov N. S., Vutolkina A. V., Lysenko S. V. Bimetallic sulfur-reducing additives based on Al–MCM-41 structured aluminosilicate for cracking catalysts // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. P. 214–219.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118030088>].
- [26] Li Q., Wu Z. X., Tu B., Park S. S., Ha C. S., Zhao D. Y. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. V. 135. N 1–3. P. 95–104.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.06.016>
- [27] Yan X. M., Lei J. H., Liu D., Guo L. P., Wu Y. C. Oxidation reactivities of organic sulfur compounds in fuel oil using immobilized heteropoly acid as crystal // *J. Wuhan Univ. Tech. Mat. Sci. Ed.* 2007. V. 22. N 2. P. 320–324.
<https://doi.org/10.1007/s11595-006-2320-2>
- [28] Huang D., Wang Y. J., Yang L. M., Luo G. S. Chemical oxidation of dibenzothiophene with a directly combined amphiphilic catalyst for deep desulfurization // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. N 6. P. 1880–1885. <https://doi.org/10.1021/ie0513346>