ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1239–1247

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 665.7.033.52;542.943-92

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ – КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. В. М. Зеликман[a], К. И. Маслаков[a], И. А. Иванин[a], И. Г. Тарханова[a,*]

[a]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

******e-mail: itar_msu@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.
После доработки 22.03.2023 г.
Принята к публикации 29.03.2023 г.

Получена серия иммобилизованных на силикагель соединений, состоящих из этилимидазольных катионов и анионов фосфорновольфрамовой кислоты: лакунарных (PW_{11}) или смешанных ($PW_{11}M$), где M = Zn, Ni, Cu, Co, Mn. С помощью физико-химических методов (ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ-ЭДА, адсорбции) установлен их состав и текстурные характеристики. Полученные гетерогенные композиции проявляют активность в окислении пероксидом водорода серо- и азотсодержащих компонентов нефтяного сырья. Проведен сравнительный анализ каталитических свойств образцов в окислении как индивидуальных субстратов (тиофена, дибензотиофена, метилфенилсульфида и пиридина), так и их смесей.

Ключевые слова: окислительная десульфуризация, окислительное деазотирование, полиоксометаллаты, иммобилизованные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044453723090273, **EDN:** XQBDHD

ВВЕДЕНИЕ

Экологические требования к содержанию гетероатомных соединений в нефтяном сырье, в частности, производных серы, непрерывно ужесточаются, при этом основной метод их удаления – гидрирование – практически исчерпал свой потенциал [1]. Окислительная десульфуризация (ОДС) нефтяного сырья является альтернативой или дополнением к гидроочистке. Интерес к этому методу в последние годы обусловлен, прежде всего, ухудшением качества добываемых нефтей, в частности, высоким содержанием тяжелых полиароматических серосодержащих производных, которые с трудом удаляются с использованием водородных методов [2]. В силу особенностей механизмов двух указанных процессов, такие соединения достаточно легко удаляются путем окисления [3]. В качестве окислителя в литературе предложены различные пероксиды, в частности, пероксид водорода; кислород используют реже, поскольку его применение требует более жестких условий и технология ОДС становится пожаро- и взрывоопасной [4, 5]. Пероксид водорода, благодаря доступности и экологичности, считается наиболее перспективным реагентом для практического применения окислительного метода [6]. В качестве катализаторов обычно применяют бренстедовские кислоты и производные металлов IV–VI групп в форме оксидов или полиоксометаллатов. Процесс является двухстадийным, поскольку наряду с окислением необходимо удаление продуктов – сульфоксидов и сульфонов – путем экстракции или адсорбции. Такие функции одновременно могут выполнять специально подобранные ионные жидкости (ИЖ), содержащие кислотные центры и/или производные ряда переходных металлов [7]. Для увеличения площади контакта с реакционным раствором и уменьшения расхода, ИЖ зачастую наносят на поверхности носителей, формируя гибридные гетерогенные композиции, обладающие дополнительно функцией адсорбентов [8].

В нефтяном сырье присутствуют помимо серотакже азотсодержащие гетероатомные соединения – производные пиридина и индола, которые во многих процессах нефтепереработки являются каталитическими ядами. Кроме того, в последние годы серьезно ужесточились нормативные требования к содержанию оксидов азота в выхлопных газах [9]. Эта тенденция также стимулирует поиск новых методов удаления указанных соединений, которые могут применяться вместо или наряду с водородными [10]. По мнению некоторых авторов, на одних и тех же катализаторах окислительное деазотирование протекает легче, чем окислительное обессеривание [11]. Поэтому большин-

ство катализаторов ОДС позволяют проводить исчерпывающее окисление гетероатомных соединений обоих классов или преимущественное окисление азотпроизводных. С другой стороны, содержание азота в некоторых нефтепродуктах не столь жестко регламентировано, как для серы (менее 10 м. д.), поэтому в ряде случаев нет необходимости проводить их полное удаление – это позволяет уменьшить нецелевой расход окислителя. Таким образом, направленный дизайн катализаторов, соответствующих конкретной задаче при очистке нефтяного сырья, является в настоящее время актуальной задачей.

Ранее мы показали, что иммобилизованные на SiO_2 имидазольные производные фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой гетерополикислот (ГПК) являются активными катализаторами окисления серосодержащих соединений [12–14]. Из литературы известно, что изменение структуры аниона ГПК путем введения ионов переходных металлов влияет на его редокс-потенциал, что проявляется, например, в изменении активности соответствующих катализаторов в окислении спиртов [15]. Очевидно, что в таких композициях будет меняться и координирующая способность по отношению к разным гетероатомным соединениям, что способно влиять на скорость их окисления. Поэтому в качестве катализаторов мы выбрали имидазольные производные с анионами состава $[PW_{11}(M{\cdot}OH_2)O_{39}]^{5-}$, где M = Zn, Ni, Co, Mn, Cu, а для сравнения – аналогичные производные с лакунарным анионом. Для ряда катализаторов, содержащих активные центры близкого строения, в литературе показана активность в окислении серосодержащих производных, однако состав и способ формирования таких композиций отличался от предлагаемого нами – через имидазолиевый катион, ковалентно связанный с поверхностью силикагеля [16–19]. Выбор в качестве модельных субстратов тиофена, метилфенилсульфида (МФС) и дибензотиофена (ДБТ) обусловлен их присутствием в легких нефтяных фракциях и моторном топливе, кроме того тиофен является наиболее трудноокисляемым ароматическим серосодержащим соединением [20]. В качестве примера азотсодержащего субстрата был выбран пиридин, поскольку он, в силу высокой способности к комплексообразованию, является ядом для многих металлсодержащих катализаторов. Кроме того, будучи более сильным основанием, пиридин может блокировать кислотные центры гетерогенных катализаторов, создавая дополнительные трудности при адсорбции и последующем окислении серосодержащих субстратов.

Таким образом, целью работы является сравнительный анализ каталитических свойств иммобилизованных имидазолиевых производных указанных выше гетерополисоединений в окислении серо- и азотсодержащих соединений (в индивидуальном виде и смесях) пероксидом водорода в растворе изооктана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. Для синтеза образцов катализаторов окисления использовали $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Fluka, >99%), $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ (Fluka, >99%), $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Fluka, >98%), $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ (Fluka, >99%), $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (Fluka, >99%), $Na_2HPO_4{\cdot}H_2O$ (“х.ч.”, Химмед), $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$, (“ч.д.а.”, Реахим), соляная кислота (37% HCl, “х.ч.”), хлорид калия KCl (“х.ч.”, Реахим), этанол (ректификат 95%), метанол (Merck, >99.8%), изооктан (99.5%, “х.ч.”), 3-хлорпропилтриметоксисилан (ХПТМС) (99.5%, Fluka) и этилимидазол (99%, Fluka), пероксид водорода (30%, ООО “ПраймКемикалсГрупп”). В качестве субстратов при окислении использовали тиофен (Fluka, >98%), дибензотиофен (Fluka, >98%), метилфенилсульфид (“ч.д.а.”, Реахим), пиридин (Fluka, >99%). Изооктан (“ос.ч.”, Реахим) использовали как растворитель. Все перечисленные реагенты вводили в реакцию без предварительной очистки.

В качестве носителя для приготовления катализаторов применяли силикагель Perlkat-97-0 (фракция 1–3 мм, удельная поверхность $S_{уд}$ = 300 м^2/г; эффективный диаметр пор $d_п$ = 10 нм, BASF). Предварительная подготовка носителя при приготовлении катализаторов описана ниже.

Получение катализаторов

Подготовка и модификация поверхности носителя. Обработку поверхности силикагеля провели по методике, описанной в [21] (рис. 1). Удаление с поверхности силикагеля физически связанной воды провели методом азеотропной отгонки. С этой целью в круглодонной колбе, снабженной насадкой Дина–Старка с обратным холодильником, необходимую навеску силикагеля нагревали при перемешивании под слоем кипящего толуола до прекращения увеличения объема воды в насадке. После чего насадку сняли, присоединили обратный холодильник напрямую к колбе, добавили к содержимому колбы ХПТМС из расчета 1 : 1 в мольном отношении к оцененному количеству силанольных групп на поверхности носителя, и продолжили кипячение при перемешивании в течение 24 ч. По окончании содержимое колбы отбросили на фильтр, трижды промыли твердую фазу сухим толуолом и дали высохнуть на воздухе при комнатной температуре.

Кватернизацию N-этилимидазола привитым к поверхности силикагеля хлорпроизводным провели следующим образом: в стеклянную ам-

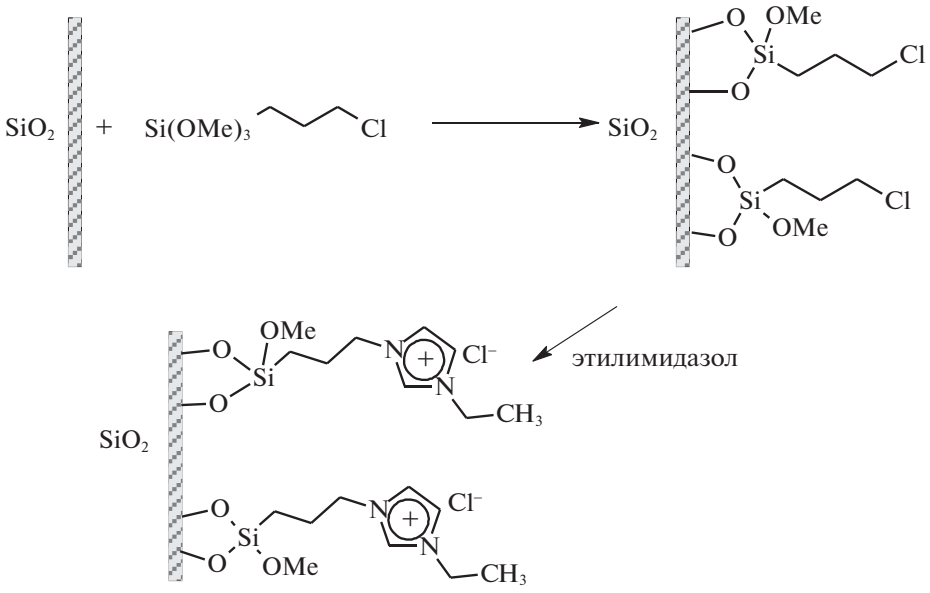

Рис. 1. Схема модификации поверхности силикагеля производным имидазолия.

пулу объемом 50 мл внесли навеску 10 г модифицированного носителя и добавили N-этилимидазол до полной пропитки твердой массы. Ампулу вакуумировали при охлаждении жидким азотом до 10^{-2} Торр, после чего отпаяли и поместили в термостат при 160°C на 12 ч.

По окончании стадии нагрева ампулу охладили до комнатной температуры, вскрыли и перенесли твердое содержимое в стеклянный стаканчик, после чего промыли его сначала дважды (по 15 мл) этанолом, затем трижды (по 30 мл) диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавшего N-этилимидазола. Полученные таким образом модифицированные носители сушили в вакууме.

Синтез лакунарного соединения. Лакунарный полиоксометаллат (ПОМ) $K_7[PW_{11}O_{39}]\cdot 12H_2O$ (далее – PW) синтезировали по методике, предложенной в [22]:

$$11Na_2WO_4 + Na_2HPO_4 + 7KCl + 17HCl = $$
$$= K_7PW_{11}O_{39} + 24NaCl + 9H_2O.$$

Для этого в 30 мл дистиллированной воды, помещенных в термостатированный при 95°C реактор, при интенсивном перемешивании внесли 18.2 г (0.055 моль) $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$ и 0.93 г (0.0052 моль) $Na_2HPO_4\cdot H_2O$. После полного растворения солей в образовавшийся раствор с помощью капельной воронки постепенно добавили 20 мл 4М HCl. По внесению кислоты полученный раствор термостатировали при перемешивании в течение 1 час, после чего добавили 7.5 г KCl и продолжили перемешивать полученную смесь еще 10 мин. По окончании еще горячий раствор отфильтровали, полученный фильтрат упарили на роторном испарителе до начала появления белой мути. После этого раствор перенесли в стеклянный стаканчик и оставили открытым при комнатной температуре на несколько дней для кристаллизации продукта – белого игольчатого осадка. По мере испарения воды выпадали кристаллы, которые собирали методом декантирования. После того, как в стаканчике оставалось около 15 мл жидкости, отбор кристаллов прекратили, поскольку раствор в основном содержал хлорид натрия. Полученные кристаллы продукта перекристаллизовывали из горячей воды и сушили при комнатной температуре, а в дальнейшем использовали для синтеза смешанных полиоксометаллатов. Выход 12.36 г (78% от расчетного).

Синтез смешанных полиоксометаллатов. Синтез соединений состава $K_5[PW_{11}O_{39}(M\cdot OH_2)]$ (далее – PWM, где M = Zn, Ni, Co, Mn, Cu) провели по методике, приведенной в [15]. Для этого (на примере медьсодержащего гетерополисоединения) 3.00 г (9.4×10^{-4} моль) PW_{11} (см. п.3.2.1), при 80°C растворили в 15 мл дистиллированной воды. Отдельно при 80°C в 10 мл дистиллированной воды растворили 0.16 г (9.4×10^{-4} моль) $CuCl_2\cdot 2H_2O$. После чего эти растворы соединили и интенсивно перемешивали в течение 1 ч при 80°C. После охлаждения полученного желтого прозрачного раствора до комнатной температуры, в него добавили 50 мл смеси метанол–этанол в объемном отношении 1 : 1. Образовавшийся желто-зеленый осадок отфильтровали, промыли метанолом и сушили при комнатной температуре.

Иммобилизация полиоксометаллатов. Получение связанных с поверхностью полиоксометаллатов провели (на примере Cu) по следующей методике: 0.51 г PWCu растворили при перемешива-

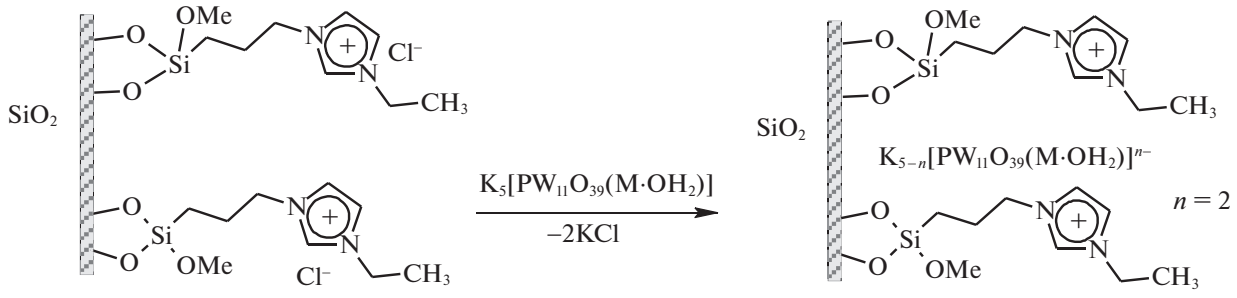

Рис. 2. Схема иммобилизации полиоксометаллатов для случая $n = 2$.

нии в 5 мл нагретой до 85°C дистиллированной воды. В полученный прозрачный раствор засыпали, продолжая перемешивать, гранулы силикагеля общей массой 1.54 г. Взаимодействие провели при 85°C в течение 6 ч, а затем еще 12 ч при комнатной температуре, не прекращая перемешивание. После чего, окрашенные в голубой цвет гранулы (далее – PWCu_s) извлекли из реакционного сосуда, промыли небольшим количеством дистиллированной воды и высушили на воздухе (рис. 2).

Методы исследования катализаторов. ИК-спектры в таблетках KBr регистрировали на фурье-ИК-спектрофотометре "Infralum FT-801" в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Для этого анализируемое вещество перетерли в ступке с безводным KBr в соотношении 1 : 85, а затем спрессовали в таблетки.

Исследование поверхности образцов катализаторов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScope со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа. Изображения регистрировались в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Текстурные параметры катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Autosorb1 (Quantachrome, США). Образцы предварительно вакуумировали в течение 3 ч при 150°C. Расчет текстурных параметров катализаторов проводили по методам BET и BJH с использованием пакета программ анализатора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры катализаторов регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания) с использованием монохроматического AlK_a-излучения. Спектры записывали при энергиях пропускания анализатора 160 эВ (обзорные спектры) и 40 эВ (спектры высокого разрешения). При съемке спектров использовали нейтрализатор, а калибровку спектров проводили по низкоэнергетической компоненте C1*s*-спектра, энергия связи которой была принята равной 285.0 эВ.

Каталитическое окисление гетероатомных субстратов. Для проведения реакции окисления 10 мл 1 мас. % раствора субстрата (или раствор смеси субстратов с массовой долей каждого 0.5%) в изооктане, катализатор (0.1 г) и окислитель (H_2O_2, 0.4 мл) помещали в реактор с рубашкой на магнитной мешалке. Содержимое реактора перемешивали при нагревании (60°C) и периодически отбирали пробы реакционного раствора для анализа методом газожидкостной хроматографии на приборе "Кристалл-2000" с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (30 м) и пламенно-ионизационным детектором. Конверсию субстратов измеряли по убыли их концентрации в углеводородной фазе методом внутреннего стандарта (использовали нонан или додекан).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства полученных катализаторов. ИК-фурье-спектры синтезированных катализаторов приведены на рис. 3. Согласно [22] в спектре фосфорновольфрамовой кислоты $H_3[PW_{12}O_{40}]$, имеющей кеггиновскую структуру, в области 1080 $см^{-1}$ проявляется характеристическая полоса, относимая к асимметричным колебаниям связи P–O.

В спектрах $K_7[PW_{11}O_{39}]$ в области 1000–1100 $см^{-1}$ можно наблюдать две полосы: появление лакуны в гетерополианионе $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ приводит к снижению симметрии центрального PO_4-фрагмента, вследствие чего происходит расщепление полосы P–O (см. спектр PW). Это находится в согласии с данными литературы [15]. Включение переходного металла в структуру монолакунарного гетерополианиона $[PW_{11}O_{39}(M{\cdot}OH_2)]^{5-}$ в большей или меньшей степени восстанавливает симметрию центрального фрагмента PO_4, что может приводить к снижению величины расщепления отнесенной к P–O полосы, степень которой зависит от природы иона металла (рис. 3 и табл. 1). Так, в случаях Zn- и Mn-содержащих наблюдалось значительное уменьшение величины расщепления по сравнению с PW, тогда как для

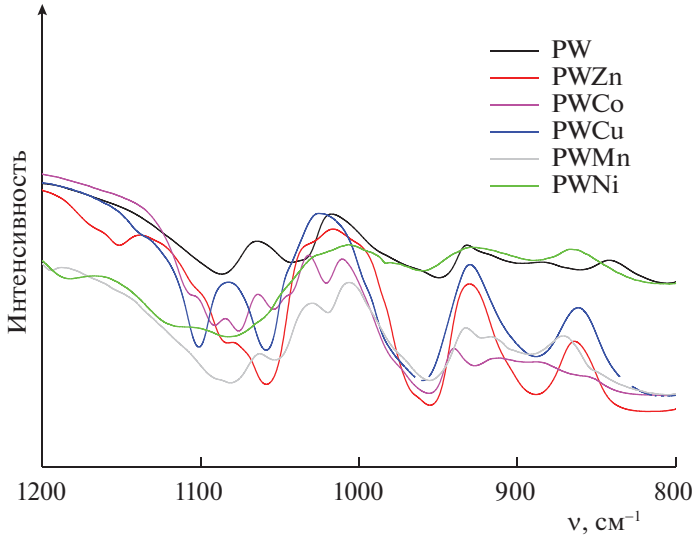

Рис. 3. ИК-спектры полиоксометаллатов.

PWNi и PWCu она осталась неизменной. В случае Co в указанной области проявляется несколько полос, так что корректно определить величину расщепления не представляется возможным.

В представленных спектрах также проявляются полосы, относящиеся к связям W с терминальным атомом кислорода W=O_t (область ~950 см$^{-1}$), а также мостиковые связи с общим углом W–O_c–W (область ~885 см$^{-1}$) или общей гранью W–O_e–W (область 800 см$^{-1}$), положение которых хорошо согласуется с описанными в литературе [14].

Результаты РФЭС-исследования образцов катализаторов приведены в табл. 2. В W4*f* РФЭС-спектрах образцов (за исключением PWCu) помимо основного дублета с энергией связи компоненты W4*f* равной 35.8–36.1 эВ (соответствующего степени окисления вольфрама +6), наблюдается компонента W4f с энергией связи равной 34.0–34.6 эВ, которая относится к W^{4+}, появление которого связывают с частичным восстановлением вольфрама в условиях спектрометра [23]. Наблюдаемая энергия связи P2*p* линии (133.6–134.2 эВ) может быть отнесена к окисленному состоянию фосфора в составе гетерополианиона [23–26]. Спектры O1*s* указывают на присутствие связи W–O–P или W–O–H с энергией около 532.7 эВ [23, 27], и W–O–W с энергией около 530.6 эВ [26–29]; линия при 532.5 эВ также может быть отнесена к связи Si–O–Si [30, 3, 1].

В РФЭС-спектрах образцов с нанесенными ПОМ наблюдаются линии M 2*p*, что подтверждает присутствие на поверхности металлов в соответствующих степенях окисления.

Морфология каталитических образцов была охарактеризована с использованием метода СЭМ. На рис. 4 представлены изображения поверхности катализаторов с PW_s (а) и PWNi_s (б): хорошо видно, что в образцах поверхность имеет шероховатую рыхлую структуру, на которой заметны сформировавшиеся фрагменты активной фазы.

Результаты ЭДС-анализа образцов с нанесенными ПОМ приведены на рис. 5. Как можно видеть, атомы цинка, никеля, кобальта, марганца и меди достаточно равномерно распределены по большей части проанализированной поверхности носителя.

Места локализации P и W в достаточной степени совпадают, что служит подтверждением их связывания в химическое соединение. Картирование поверхности образцов показывает преимущественно равномерное распределение атомов металлов по отношению к атомам W и P, что говорит о равномерном распределении гетерополианионов по поверхности носителя.

Соотношение атомов K и Na, определенное по данным СЭМ–ЭДС, говорит о практически полном вытеснении катионов натрия из ПОМ на стадии синтеза гетерополисоединений. Кроме того,

Таблица 1. Величина расщепления полосы P–O в ИК-спектрах полиоксометаллатов

ПОМ	Положение полосы P–O, см$^{-1}$	Величина расщепления полосы P–O, см$^{-1}$
PW	1086	44
PW Zn	1085	27
PWCu	1101	43
PWNi	1084	44
PWCo	1091	?
PWMn	1081	32

Таблица 2. Результаты РФЭС-анализа гетерогенных образцов

Образец ПОМ	Содержание элемента, ат. % (энергия связи, эВ)					
	Металл	O1*s*	N1*s*	P2$p_{3/2}$	Si2*p*	W4*f*
(PW)_s	–	13.9 (530.7) 38.0 (532.7)	0.5 (399.6) 3.8 (401.7)	0.2 (133.6)	16.1 (103.6)	0.2 (34.6) 3.2 (35.9)
(PWZn)_s	0.2 (1021.7) Zn2$p_{3/2}$	8.4 (530.4) 43.4 (532.7)	0.8 (399.7) 3.2 (401.7)	0.3 (133.7)	20.2 (103.6)	0.1 (34.2) 2.2 (35.7)
(PWCu)_s	1.13 (933.0) 0.68 (934.5) Cu2p	23.0 (530.7) 7.3 (532.1) 2.3 (533.1)	3.3 (399.6) 4.6 (400.9) 0.5 (403.0)	0.8 (133.9)	16.3 (103.1)	7.6 (35.8)
(PWNi)_s	1.37 (855.9) Ni2$p_{3/2}$	19.1 (530.6) 23.0 (532.7)	1.6 (399.6) 6.2 (411.6)	0.6 (134.1)	18.6 (103.6)	0.1 (34.0) 5.4 (35.8)
(PWCo)_s	≤0.03 (781.4) Co2$p_{3/2}$	2.3 (530.6) 55.1 (532.7)	0.1 (399.3) 0.2 (400.2) 0.1 (401.8)	0.1 (134.1)	25.4 (103.6)	0.1 (34.6) 0.54 (36.1)
(PWMn)_s	0.04 (641.4) Mn2$p_{3/2}$	1.4 (530.5) 52.6 (532.8)	0.2 (399.7) 0.1 (401.4)	≤0.1 (134.2)	24.3 (103.6)	≤0.1 (34.5) 0.4 (35.9)

существенное преобладание атомов N над атомами Cl по данным РФЭС в проанализированных образцах показывает высокую степень замещения хлорид-анионов гетерополианионами на стадии получения иммобилизованных производных.

В табл. 3 приведены текстурные параметры, а также содержание вольфрама в катализаторах.

Видно, что модифицированный ПОМ силикагель имеет, по сравнению с исходным, меньшую удельную поверхность и объем пор, а изменение их среднего диаметра свидетельствует о том, что в большинстве образцов покрытие близко к монослойному.

Катализ. В результате обработки временны́х зависимостей окислительных конверсий субстратов получены эффективные значения констант реакции (см. табл. 4). Константы скорости реакции псевдопервого порядка определяли по уравнению $r_0 = k[S]_0$, где $[S]_0$ – начальная концентрация субстратов, поскольку из литературы известно, что таким уравнением описывают окисление H_2O_2 серосодержащих соединений в неполярных средах в присутствии твердых катализаторов [32].

Из анализа приведенных данных следует, что наибольшие скорости окисления гетероциклических серосодержащих соединений наблюдались для (PWZn)_s, (PWCu)_s и, несколько ниже – при использовании (PWNi)_s. Сравнительно высокая активность этих катализаторов может быть обусловлена проявлением входящих в их состав ионов металлов склонности образовывать комплексы с S-содержащими ароматическими субстратами. Формирование таких комплексов с невысокой энергией связывания [33], тем не менее, представляет собой, вероятно, одну из начальных стадий окисления. Не столь высокие результаты, показанные катализаторами с участием ионов Co и Mn, вероятно, можно связать со сравнительно низким содержанием ионов металлов на их поверхности. При этом каталитическая форма (PW)_s, не содержащая второго металла, показала невысокую активность в реакциях с тиофеном и его производным, но не с метилфенилсульфидом. Здесь можно предположить, что окисление в при-

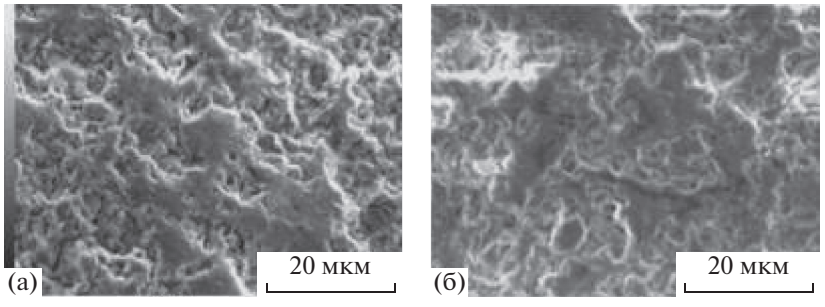

Рис. 4. Изображения СЭМ поверхности образцов: а – (PWNi)_s, б – (PW)_s.

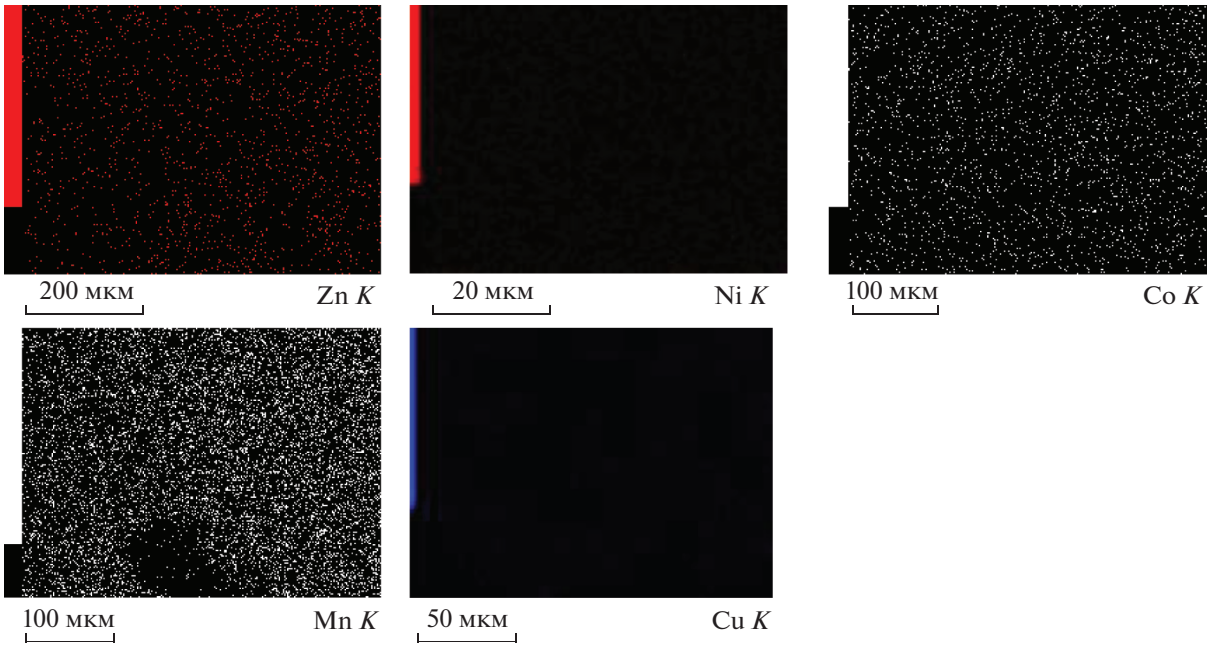

Рис. 5. Карты ЭДС-распределения металлов на поверхности соответствующих катализаторов (PWM)_s.

сутствии лакунарного соединения проходит по механизму, отличному от пути реакции с участием биметаллических катализаторов [34, 35]. Подтверждением этой гипотезы может служить существенное отличие констант скоростей окисления ДБТ и близкие значения констант скоростей окисления тиофена для случая лакунарного ПОМ по сравнению с Mn- и Co-содержащими образцами катализаторов, где мало ионов металлов и значительное количество лакунарных фрагментов в составе анионов ИЖ, закрепленных на поверхности.

Обратная картина наблюдается при анализе результатов окисления пиридина: с самой высокой скоростью реакция прошла при использовании лакунарной системы, на других ПОМ окисление идет медленнее. Справедливо предположить, что на начальной стадии в случае металлсодержащих катализаторов процесс идет через образование комплексов ионов металлов с азотом в составе пиридина, как это обсуждалось выше для случая S-содержащих соединений. И тогда, вероятно, большая прочность образующихся комплексов, а также склонность пиридина образовывать многолигандные комплексы с ионами переходных металлов [36], приводящая к снижению доступности активного центра катализатора, может снижать скорость развития процесса окисления.

С целью моделирования процесса, который может быть реализован при одновременном присутствии азот- и серосодержащих соединений в легком нефтяном сырье, для катализаторов, показавших высокие результаты, были проведены эксперименты по одновременному окислению гетероатомных субстратов: тиофена и пиридина. Полученные результаты представлены на рис. 6.

Можно отметить, что для всех четырех катализаторов глубины окисления пиридина за 4 ч близки для случаев присутствия этого субстрата в индивидуальном виде и в смеси, хотя ход кривых при меньших значениях времени может отличаться. Так, при катализе с PW_{11} ход кривых практически совпадает, то есть наличие в смеси тиофена никак не влияет на окисление пиридина. Но при этом скорость окисления тиофена в смеси оказывается выше, чем в индивидуальном растворе.

Для катализаторов (PWCu)_s и (PWZn)_s наблюдаются близкие зависимости по окислению

Таблица 3. Состав и текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	[W], мас. %	S ($м^2г^{-1}$)	D_p (нм)	V_p ($см^3/г$)
SiO_2	0	300	9	0.69
(PW)_s	14	167	8.2	0.44
(PWZn)_s	12	152	7.4	0.41
(PWCu)_s	15	176	8.1	0.49
(PWNi)_s	19	142	8.2	0.40
(PWCo)_s	7	274	8.2	0.66
(PWMn)_s	5	290	8.1	0.63

Обозначения: [W] – содержание W по данным СЭМ–ЭДА, S – удельная поверхность (BET), D_p – средний диаметр пор (BJH), V_p – объем пор (BJH).

Таблица 4. Эффективные константы скорости окисления субстратов ($k^{I}_{эфф}$, 1/ч)

Катализатор	Тиофен	ДБТ	Тиоанизол	Пиридин
(PW)_s	0.16	0.36	0.99	1.24
(PWZn)_s	0.46	0.42	1.50	0.84
(PWCu)_s	0.56	0.43	0.65	0.54
(PWNi)_s	0.26	0.33	0.97	0.51
(PWCo)_s	0.20	0.25	0.60	0.51
(PWMn)_s	0.16	0.22	0.36	0.65

обоих субстратов. Сначала окисление пиридина в смеси идет несколько медленнее, чем в индивидуальных растворах, но через 4 часа глубины реакций совпадают (в случае Cu) или незначительно отличаются (в случае Zn). Совсем иначе для этих каталитических систем сказывается присутствие в растворе второго субстрата на окисление тиофена, приводящее к довольно существенному (на 10–15%) снижению скорости его окисления. Такой эффект может быть следствием участия значительных количеств металлсодержащих каталитических форм в комплексообразовании с несколькими молекулами пиридина, уменьшающего содержание каталитически активных частиц, способных приводить к образованию продуктов окисления тиофена, то есть глубина реакции падает.

При окислении с (PWNi)_s в качестве катализатора наблюдается единичный случай, когда скорость процесса на начальном участке в реакции с индивидуальным пиридином ниже, чем в смеси субстратов. Это можно обусловить тем, что параллельно с реакцией происходит связывание переходного металла в малоактивные комплексы (даже более интенсивное, чем в случае медьсодержащего катализатора), приводящее к снижению скорости реакции. Вместе с тем, совместное присутствие с пиридином не влияет в значительной степени на скорость окисления тиофена, по крайней мере, на протяжении первых 3 часов: наблюдается очень близкий ход обоих кривых, после чего можно видеть некоторое снижении глубины его окисления в присутствии азотсодержа-

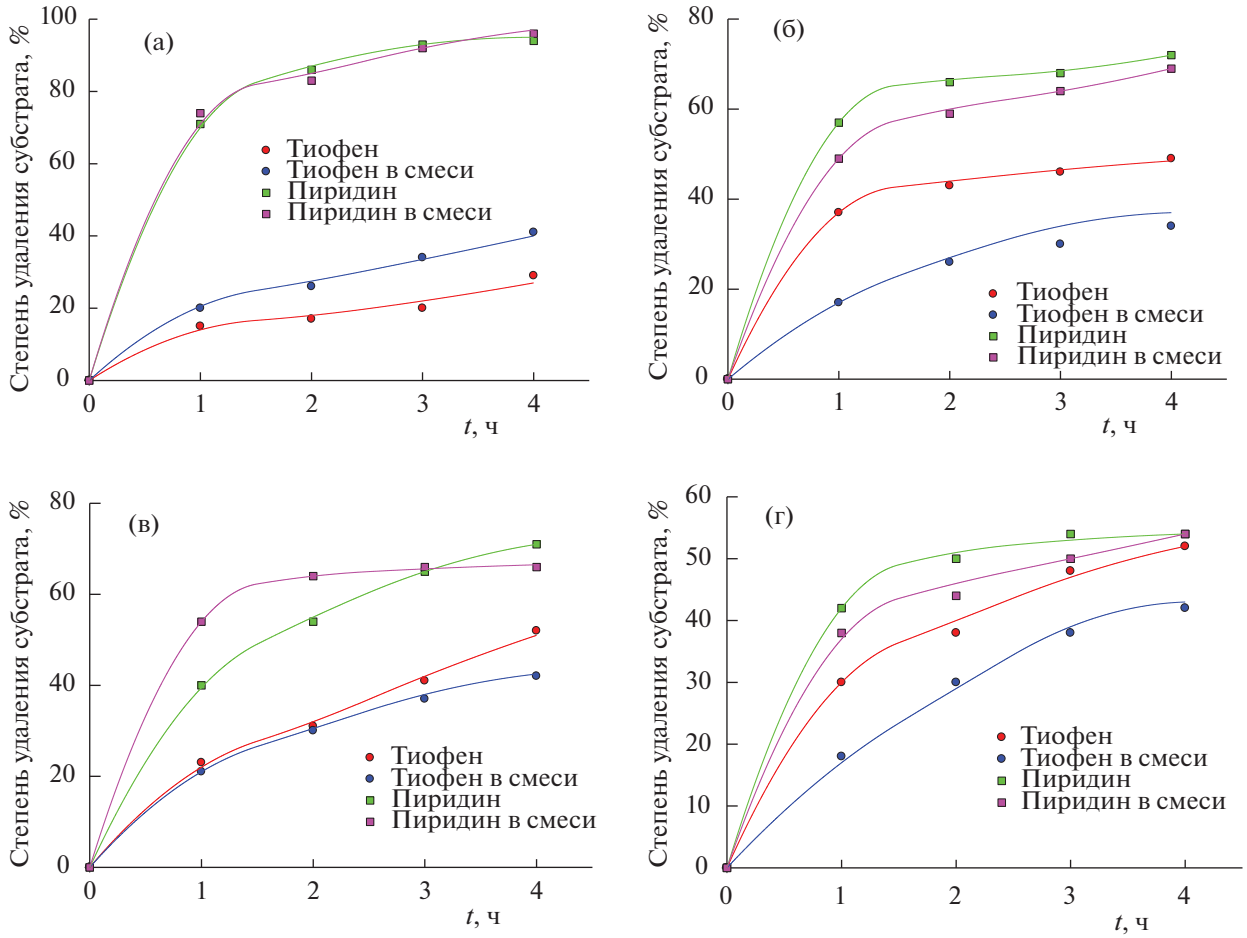

Рис. 6. Степень удаления субстратов от времени на катализаторах: а – (PW)_s, б – (PWZn)_s, в – (PWNi)_s, г – (PWCu)_s

щего соединения. Это может свидетедьствовать о эффективном связывании производного никеля с тиофеном в каталитически активный комплекс вне зависимости от возможного конкурирующего комплексообразования.

Таким образом, одновременное присутствие двух субстратов оказывает влияние на активность всех катализаторов, при этом влияние тиофена на скорость деазотирования заметно меньше, чем обратный эффект. Это, по нашему мнению, обусловлено большей, чем у тиофена, склонностью пиридина к комплексообразованию с переходными металлами, что может приводить к его преимущественной адсорбции на активных центрах катализатора, приводящей к торможению десульфуризации. С другой стороны, пиридин, как сильное основание, может участвовать в связывании продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфокислот: этот эффект, возможно, наблюдается в случае катализатора (PW)_s: в этих условиях скорость десульфуризации даже несколько увеличивается. Совокупность указанных факторов необходимо учитывать при выборе катализаторов, отвечающих конкретной задаче эксперимента.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова (темы № АААА-А21-121011590090-7) с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanimu A., Alhooshani K.* // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 4. P. 2810.
2. *Shafi R., Hutchings G.J.* // Catal. Today. 2000. V. 59. P. 423.
3. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P. et al.* // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 344.
4. *Shafiq I., Shafique S., Akhter P. et al.* // J. Clean. Prod. 2021. V. 294. P. 2.
5. *Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В. и др.* // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586.
6. *Rajendran A., Cui T., Fan H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 5. P. 2246.
7. *Liu F., Yu J., Qazi A.B. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55. № 3. P. 1419.
8. Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов). Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. Иваново: Ивановский издательский дом, 2019. С. 672.
9. *Yang L., Franco V., Mock P. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2015. 49. P. 14409.
10. *Aghbolagh Z.S., Khorrami M.R.K., Rahmatyan M.S.* // J. Iran Chem. Soc. 2022. V. 19. P. 219.
11. *Mello P. de A., Nunes M.A.G., Bizzi C.A. et al.* Evaluation of Ultrasound Systems for Sulphur and Nitrogen Removal form Diesel Fuels by Oxidative Treatment, in: 13th Meet. Eur. Soc. Sonochemistry. 2012. P. 148.
12. *Ali-Zade A.G., Buryak A.K., Zelikman V.M. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 4. P. 6402.
13. *Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2019. T. 257. P. 117938.
14. *Тарханова И.Г., Вержичинская С.В., Буряк А.К. и др.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 384.
15. *Choi J.H., Kim J.K., Park D.R., Kang T.H.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 371. P. 111.
16. *Nogueira L.S., Ribeiro S., Granadeiro C.M. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 9518.
17. *Patel A., Narkhede N., Singh S. et al.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2016. V. 58 (3). P. 337.
18. *Li J., Yang Zh., Li S. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 82. P. 1.
19. *Xu Y., Ma W.-W., Dolo A. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 66841.
20. *Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M. et al.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2011. V. 53. № 3. P. 199.
21. *Tarkhanova I.G., Zelikman V.M., Gantman M.G.* //Appl. Catal. A. 2014. V. 470. P. 81.
22. *Jonnevijlle F., Tourné C.M., Tourné G.F.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2742.
23. *Jalil P.A., Faiz M., Tabet N. et al.* // J. Catal. 2003. V. 217. № 2. P. 292.
24. *Li J., Luo L., Tan W. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. V. 26. № 33. P. 34248.
25. *Imran M., Zhou X., Ullah N. et al.* // Chemistry Select. 2017. V. 2. № 27. P. 8625.
26. *Fiorio J.L., Braga A.H., Guedes C.L.B. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 19. P. 15874.
27. *García-López E.I., Marcì G., Krivtsov I. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 32. P. 19513.
28. *Hernández-Cortez J.G., Manríquez M., Lartundo-Rojas L. et al.* // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 32.
29. *Molina J., Fernández J., del Río A.I. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 23. P. 10056.
30. *Zatsepin D.A., Mack P., Wright A.E. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. № 7. P. 1658.
31. *Alam A.U., Howlader M.M.R., Deen M.J.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2013. V. 2. № 12. P. 515.
32. *Konga L., Lia G., Wang X.* // Catal. Lett. 2004. V. 92b. № 3. P. 163.
33. *Максимов А.Л., Нехаев А.И.* // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 172.
34. *Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 262.
35. *Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 3. С. 348.
36. Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes, Edited by *P.P. Pandey*, 2018. P. 84.