

XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ”
(Россия, Сочи, 7–11 октября 2019 г.)

УДК 665.7.033.52;542.943-92

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА SILP
С ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ: ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2020 г. А. А. Брыжин^а, А. К. Буряк^б, М. Г. Гантман^с,
В. М. Зеликман^а, М. И. Шилина^а, И. Г. Тарханова^а, *

^а ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинский горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^б ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^с Helmholtz Institut Erlangen-Nürnberg for renewable Energy Egerlandstraße 3 – Zimmer T00.10791058 Erlangen Deutschland
*e-mail: itar_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2019 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Для пероксидного окисления тиофена получены катализаторы типа SILP (supporting ionic liquid phase) на силикагеле, содержащие имидазольные катионы с сульфокислотной группой и фосфорновольфрамат-анионы. Состав активной фазы и структура поверхности катализаторов охарактеризованы набором современных физико-химических методов, в том числе хроматомасс-спектрометрией в технике ПАЛДИ. Установлено, что строение органического катиона ионной жидкости влияет на стабильность гетерополианионов и деструктивные процессы в SILP, а также на каталитические свойства образцов. Катализаторы SILP эффективны в десульфуризации дизельной фракции и позволяют получать топливо с содержанием S менее 10 ppm.

Ключевые слова: окисление тиофена, пероксид водорода, фосфорновольфраматная гетерополикислота, катализаторы SILP, десульфуризация дизельного топлива

DOI: 10.31857/S0453881120050019

ВВЕДЕНИЕ

Гетерополикислоты (ГПК) и полиоксометаллатные соединения на их основе в сочетании с ионными жидкостями (ИЖ) широко используются для создания каталитически активных гибридных материалов. Благодаря высокой кислотности, окислительному потенциалу, а также совместимости с “зелеными окислителями” — кислородом и пероксидом водорода, такие композиции эффективно применяются в ряде окислительных процессов [1], в том числе, в обессеривании углеводородного сырья [2–4].

Сокращения: ГПК — гетерополикислоты; ИЖ — ионные жидкости; ОДС — окислительная десульфуризация; ЦИ — Цвиттер-ионные соединения; ФВК — фосфорновольфраматная гетерополикислота; ПАЛДИ — поверхностно-активированная лазерная десорбция/ионизация; ЯМР — ядерно-магнитный резонанс; ТПД NH₃ — термопрограммированная десорбция аммиака; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; SEI — изображение во вторичных электронах; ГЖХ — газожидкостная хроматография; ДМФА — диметилформамид; ВЖ — метод Barrett–Joyner–Halenda; BET — метод Brunauer–Emmett–Teller.

Десульфуризация является важной областью нефтеперерабатывающей промышленности и направлена на получение топлива, отвечающего современным экологическим стандартам (содержание общей серы менее 10 ppm) [5]. Проблема переработки углеводородного сырья напрямую связана с удалением гетероатомных соединений, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, вызывающих коррозию оборудования и травление дорогостоящих катализаторов. Традиционный способ очистки топлива от серосодержащих соединений — гидроочистка — требует высоких температур, давления и большого расхода водорода [6]. Процесс эффективен в отношении тиолов, сульфидов и тиофена, но для удаления гетероциклических соединений, например, дибензотиофена и его алкильных производных, необходимо ужесточение условий его проведения, что зачастую приводит к повышению себестоимости конечного продукта [7]. Поэтому в дополнение к гидроочистке используют адсорб-

цию [8, 9], экстракцию [10, 11] и окислительную десульфуризацию (ОДС) [2, 4]. Среди перечисленных методов наиболее многообещающим является ОДС, благодаря мягким условиям и возможности реализации на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании [12].

При окислительной десульфуризации обычно образуются полярные сульфоны и сульфоксиды, которые далее удаляют методами адсорбции или экстракции [3, 13]. Катализатор процесса является ключевым компонентом любой окислительной системы. Как правило, применяют композиции, содержащие оксиды в индивидуальном и смешанном виде, а также соли переходных металлов [2, 12, 14, 15]. Особое внимание уделяют гетерогенным катализаторам на основе ГПК и полиоксометаллатных соединений, нанесенным на пористые материалы с большой удельной поверхностью и обладающим высокой активностью в окислении сероорганических соединений [2, 4, 16]. Однако актуальная проблема создания таких систем – низкая стабильность анионов, связанная с сильным взаимодействием между гетерополикислотой и поверхностью минеральных носителей [17–19].

Известно, что ИЖ применяют в сероочистке как гомогенные катализаторы [20, 21] и экстрагенты [10, 22]. Тем не менее, их высокая стоимость ограничивает возможность масштабного использования в данном направлении, поэтому для снижения расхода ионных жидкостей был предложен путь их иммобилизации на поверхности [4, 23, 24]. Катализатор SILP представляет собой слой ионной жидкости, нанесенный на поверхность пористых материалов путем физической адсорбции [25], при этом каталитической активностью может обладать как сама ИЖ (катион и/или анион), так и дополнительные металлсодержащие компоненты, находящиеся в ИЖ-слое. В результате полученные гибридные композиции обладают достоинствами гомогенных (высокая активность и селективность в мягких условиях) и гетерогенных систем (стабильность, простота отделения продуктов) [26]. Вследствие чего гетерогенные системы типа SILP широко используются в ряде каталитических процессов, в том числе окислительном обессеривании [4, 24, 27–29].

В нашей предыдущей работе [4] мы предложили эффективный способ синтеза гетерогенных катализаторов на основе фосфорновольфрамовой или фосфорномолибденовой кислот и 4-(3'-этил-имидазолий)-бутансульфоната. Цель настоящей работы – установление влияния строения имидазольного катиона на стабильность фосфорновольфрамат-анионов на поверхности силикагеля и активность полученных гибридных материалов

типа SILP в окислении тиофена пероксидом водорода. Это соединение было выбрано в качестве модельного субстрата из-за его наибольшей устойчивости к окислению среди других серосодержащих гетероциклов [30]. Образцы типа SILP получали с использованием имидазолийбутансульфоната с этильным или винильным заместителями и фосфорновольфрамовой кислоты (схема 1). Выбор обусловлен литературными данными, согласно которым винильные ИЖ по сравнению с этильными обладают свойством образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи [31]. Мы полагаем, что такое дополнительное взаимодействие будет способствовать стабилизации как ИЖ на поверхности силикагеля, так и анионов. Кроме того, для сравнения тестировали образец, синтезированный в аналогичных условиях из фосфорновольфрамовой кислоты и силикагеля без использования органических добавок.

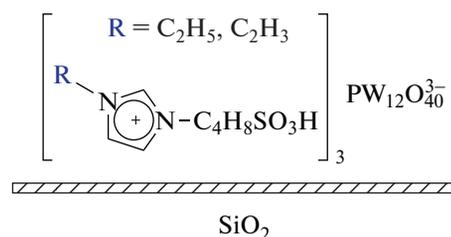


Схема 1. Структура синтезированных композиций SILP.

Применение тиофена в качестве модельного субстрата вызывает интерес по двум причинам: во-первых, он имеет низкую электронную плотность на атоме серы и, как следствие, является наиболее трудноокисляемым среди сероорганических соединений тиофенового ряда [2, 32]. Во-вторых, окисление тиофена может приводить к образованию сульфат-аниона, стирола, карбоновых кислот, углекислого газа [2, 33–35]. Эти продукты, особенно серная кислота, способны оказывать негативное влияние на катализатор и понижать его стабильность. Таким образом, катализаторы проходили тестирование в заведомо жестких условиях. Кроме модельного процесса, все гетерогенные композиции были испытаны в ОДС дизельной фракции, предоставленной ОАО “Варьганнефть”.

Одним из факторов, препятствующих глубокому окислению субстрата, является побочная реакция разложения пероксида водорода, протекающая под действием металлсодержащих катализаторов. Для повышения эффективности использования окислителя мы применили подход, заключающийся в дробной загрузке пероксида водорода. Этот прием основан на том, что согласно исследованиям [36, 37] порядок реакции ката-

литического разложения H_2O_2 меняется в зависимости от его начальной концентрации, а порядок основной реакции по окислителю остается неизменным. Поэтому для увеличения эффективности использования перексид водорода необходимо добавлять небольшими порциями, т.е. понижать его начальную концентрацию и тем самым замедлять побочную реакцию разложения. Этот подход известен из литературы [38, 39] и был успешно реализован в наших предыдущих работах [4, 40–42].

Выполненные исследования позволили провести сравнительный анализ катализаторов типа SILP и аналогичного гетерогенного образца без ионной жидкости, а также оценить влияние строения имидазольного катиона на стабильность гетерополианионов, текстурные характеристики образцов, их кислотность и активность в окислении модельного субстрата и ОДС дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и вспомогательные материалы

В работе использованы реактивы производства фирмы “Sigma Aldrich”: тиофен (99%), перексид водорода (50%), 1,4-бутансультон (99%), 1-этилимидазол (95%), 1-винилимидазол (95%), фосфорновольфрамовая кислота (99%). Растворители получены из коммерческих источников без дополнительной очистки. Носитель для приготовления катализаторов — силикагель марки BASF Perlkat 97-0.

Приготовление катализаторов

Синтез цвиттер-ионных соединений. Цвиттер-ионные соединения (ЦИ) синтезированы согласно методике (схема 2), описанной нами ранее [4]. Производное имидазола (винилимидазол, 9.4 г или этилимидазол 9.6 г) растворили в ацетонитриле (100 мл) и перемешали с 15 г 1,4-бутансультона

(молярное соотношение имидазол : сульфат 1 : 1.1). Смесь продували аргоном, после чего кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровали, трижды промыли ацетоном и сушили под вакуумом при 100° в течение 16 ч. Структуру цвиттер-ионов подтверждали при помощи спектроскопии ЯМР на приборе JNM ESX-400 (“JEOL”, Япония), 400 МГц. Данные по двум образцам ЦИ приведены ниже:

4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат: 1H ЯМР (400 МГц, D_2O) 1.51 (3.0H, t, $J = 7.2$ Гц, NCH_2CH_3), 1.83–1.72 (2.0H, m, $NCH_2CH_2CH_2-CH_2SO_3^-$), 2.11–2.03 (2.0H, m, $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 2.93 (2.0H, t, $J = 7.1$ Гц, $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 4.32–4.24 (4H, m, NCH_2CH_3 , $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 7.81 (2.0H, s, $NCHNCHN$), 9.03 (1H, s, $NCHNCHN$). ^{13}C ЯМР (D_2O) 14.3 (NCH_2CH_3), 23.5 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 29.7 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 45.7 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 51.3 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$, NCH_2CH_3), 51.6 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$, NCH_2CH_3), 124.9 ($NCHNCHN$), 125.3 ($NCHNCHN$), 134.6 ($NCHNCHN$);

4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфонат: 1H ЯМР (400 МГц, D_2O) 1.58–1.67 (2.0H, m, $NCH_2CH_2CH_2-CH_2SO_3^-$), 1.87–1.96 (2.0H, m, $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 2.91 (2.0H, t, $J = 7.6$ Гц, $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 4.16 (2.0H, t, $J = 8.4$ Гц, $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 5.26–5.30, (1H dd, $N-CH=CHN$), 5.63–5.69, (1H dd, $N-CH=CHN$), 6.96–7.04 (1H, dd, $N-CH=CH_2$) 7.47 (1.0H, m, $NCHNCHN$), 7.65 (1.0H, m, $NCHNCHN$), 8.94 (1H, s, $NCHNCHN$). ^{13}C ЯМР (D_2O) 21.0 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 28.0 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 49.3 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 50.1 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 109.4 ($N-CH=CH_2$) 119.6 ($NCHNCHN$), 122.9 ($NCHNCHN$), 128.3 ($NCHNCHN$), 134.5 ($N-CH=CH_2$).

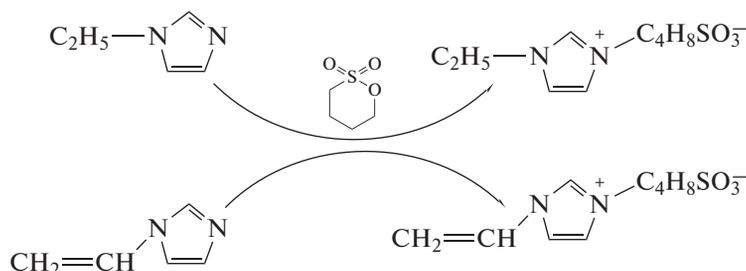


Схема 2. Синтез цвиттер-ионных соединений.

Синтез ИЖ и получение образцов SILP. Для протонирования сульфоновой группы 0.7 г цвиттер-ионного соединения (4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонат или 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфонат) добавляли к концентрированному водному раствору 2.9 г фосфорновольфрамовой гетерополикислоты (ФВК) (молярное соотношение ЦИ : ФВК составляло 3 : 1). Смесь интенсивно перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре, полученные ИЖ, представляющие собой кристаллические вещества белого цвета, сушили на воздухе.

Силикагель выдерживали в водном растворе ИЖ (массовое соотношение носитель : ИЖ составляла 10 : 1) при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем раствор декантировали, а каталитические образцы сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Таким образом получены образцы “vin-W” и “et-W” из 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната и 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната соответственно (схема 1).

Синтез катализатора без ионной жидкости. Катализатор “W” приготовлен путем нанесения фосфорновольфрамовой гетерополикислоты на силикагель из водно-спиртового раствора (массовое соотношение силикагель : кислота составляло 10 : 1) [17], процесс проводили в течение 12 ч, затем полученные гранулы сушили в вакууме, как описано выше.

Характеристика катализаторов

Идентификацию ИЖ проводили методом ИК-спектроскопии в таблетках с KBr на Фурье-ИК-спектрофотометре Infracum FT-801 (“СИМЕКС”, Россия) в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Для установления состава гетерополианионов на поверхности носителя использовали метод масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ). Масс-спектры образцов регистрировали в режиме RN Per Mix на приборе Ultraflex (“Bruker”, Германия), оборудованном азотным лазером (длина волны – 337 нм, энергия – 110 мкДж), масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили с применением рефлектрона в режиме регистрации отрицательных ионов. Идентификацию кластерных ионов по изотопному распределению осуществляли с помощью программы-симулятора IsoPro.

Элементный анализ проводили с использованием автоматического CHN-анализатора CE1106 (“Carlo Erba Instruments”, Италия).

Информация о кислотных свойствах каталитических композиций получена методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃) на сорбционном анализаторе УСГА-101 (“Унисит”, Россия). Предварительно образец прогревали в инертной атмосфере при 150°C, затем охлаждали до комнатной температуры. Адсорбцию NH₃ осуществляли при 60°C в течение 30 мин, аммиак разбавляли азотом в соотношении 1 : 1. Физически сорбированный аммиак отдували в токе осушенного гелия при 100°C в течение 1 ч. Эксперименты по термопрограммированной десорбции аммиака проводили в интервале температур от 60 до 400°C в токе осушенного гелия (скорость 30 мл/мин). Скорость нагрева составляла 8°/мин.

Кислотные свойства водных растворов ЦИ определяли с использованием портативного рН-метра марки HI 8314 (“Hanna Instruments”, Германия).

Топографию поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали на электронном микроскопе JSM-6000 NeoScore (“JEOL”, Япония) со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа распределения частиц. Микроскопию проводили в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Содержание вольфрама на поверхности катализатора определяли фотометрически с использованием пирокатехина, который образует устойчивое комплексное соединение с вольфрамом в присутствии сульфита натрия и едкого натрия [43]. Электронные спектры регистрировали на приборе UV-2101PC (“Shimadzu”, Япония), измеряя оптическую плотность при 350 нм.

Адсорбционные измерения осуществляли на автоматическом сорбтомере ASAP 2000N (“Micromeritics”, США). Перед измерением образцы вакуумировали при 150°C в течение 2 ч.

Каталитические эксперименты и анализ продуктов

Для приготовления модельной смеси рассчитанное количество тиюфена растворяли в изооктане, чтобы получить концентрацию исследуемого субстрата 1 мас. %.

Эксперименты по окислению тиюфена проводили в термостатируемом стеклянном реакторе с рубашкой. Модельную смесь (10 мл), 50% пероксид водорода (0.4 мл) и катализатор (0.1 г) помещали в реактор при комнатной температуре, за-

тем смесь нагревали до 60°C и перемешивали в течение 4 ч. Оптимальная температура процесса (60°C) для катализаторов на основе гетерополикислот была определена в наших предыдущих работах [4, 40, 42]. При дробной загрузке H₂O₂ окислитель добавляли по 0.2 мл каждые два часа. Для количественного анализа органической фазы использовали метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ), пробы (0.5 мкл) отбирали с интервалом в 1 ч, внутренним стандартом служил додекан. Анализ осуществляли на приборе Кристалл 2000 (“Хроматэк”, Россия), оснащенный капиллярной колонкой Zebtron ZB-1 (“Phenomenex”, США, 30 м × 0.32 мм × 0.5 мкм). Идентификацию продуктов процесса проводили с помощью ЯМР ¹H и ¹³C. Спектры регистрировали на приборе Avance-600 (“Bruker”, Германия, 600 МГц) при комнатной температуре. Для повторного использования катализаторов реакцию смесь декантировали, а образцы промывали изооктаном.

Для окислительного обессеривания дизельное топливо производства ОАО “Варьганнефть” (20 мл, общее содержание серы – 1080 ppm), катализатор (0.04 г) и H₂O₂ (0.4 мл, 50%) термостатировали в стеклянном реакторе (60°C) при интенсивном перемешивании в течение 4 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры и промывали 5 мл диметилформамида (ДМФА) в делительной воронке. ДМФА применяли как наиболее эффективный экстрагент для удаления продуктов окисления сероорганических компонентов дизельного топлива [18]. В предварительных экспериментах при обработке топлива ДМФА без окисления было показано, что экстракция серы не превышала 20%. Затем топливо помещали в реактор, добавляли свежую порцию окислителя (0.4 мл) и использованный на предыдущей стадии катализатор, промытый изооктаном. Смесь перемешивали еще 4 ч при 60°C и повторяли процедуру экстракции продуктов окисления. Для сравнения процесс проводили в одну стадию с пероксидом водорода (0.8 мл). Остаточное содержание серы определяли на рентгеновском флуоресцентном спектрометре АСЭ-2 (“Буревестник”, Россия), предел погрешности измерения ±0.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализаторов

ИК-спектры индивидуальных ИЖ, приготовленных с использованием двух ЦИ и фосфорно-вольфрамовой кислоты в таблетках KBr, приведены на рис. 1. Отнесение полос и идентификацию соединений проводили с использованием данных литературы [44, 45].

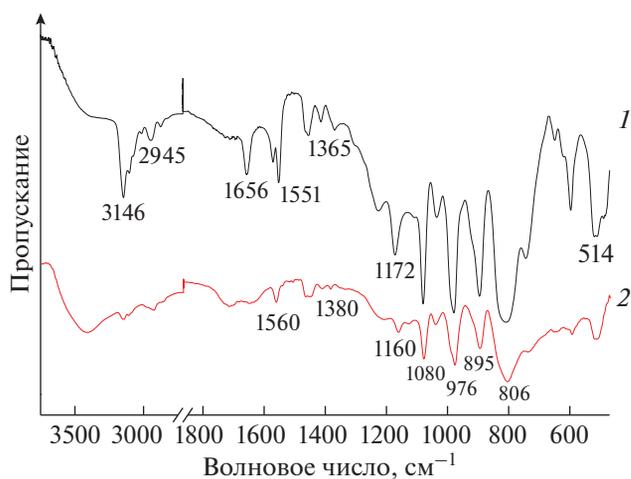


Рис. 1. ИК-спектры ИЖ на основе H₃PW₁₂O₄₀ с 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфонатом (1) и 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфонатом (2).

Как видно из рис. 1, в обоих спектрах присутствуют полосы в областях 3200–2800 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям С–Н в ароматическом гетероцикле, алкильном и винильном фрагментах. Полосы в области 1600–1500 см⁻¹ характеризуют валентные колебания имидазольного кольца. Сравнительно сильная полоса при 1650 см⁻¹ в спектре *vin-W* может отвечать ν(C=C)-колебаниям в винильном фрагменте. Кроме того, полосы при 1173–1165 см⁻¹ в спектрах обоих образцов могут относиться и к деформационным колебаниям в гетероциклах δ(H–C–C) и δ(H–C–N) и к валентным колебаниям S–O и S=O сульфогруппы (1160–1170 и 1350–1380 см⁻¹). Полосы валентных колебаний в гетерополианионе PW₁₂ наблюдаются в области 1100–800 см⁻¹. Для P–O-связи в характерны полосы поглощения при 1080 см⁻¹ и 500 см⁻¹, которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям соответственно. Полосы при 975, 895 и 806 см⁻¹ характеризуют соответственно связи W с атомами O, входящими в группы WO₆, а также мостиковые W–O–W, связывающие октаэдры WO₆, обладающие общим углом или общей гранью. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают присутствие в анализируемых образцах ионных жидкостей, соответствующих имидазолийсульфонатов и гетерополианионов кеггиновского типа.

Физико-химические параметры твердых образцов и носителя представлены в табл. 1. В результате синтеза катализаторов SILP происходит существенное уменьшение удельной поверхности и объема пор носителя; по данным СЭМ наблюдается формирование плотных слоев ИЖ, равно-

Таблица 1. Текстурные характеристики носителя, образцов и содержание в них вольфрама и азота по данным элементного анализа

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{пор}$, нм	$V_{пор}$, см ³ /г	W, мас. %	N, мас. %
W	297	9	0.69	9	0
vin-W	150	11	0.39	6.5	0.78
et-W	104	10	0.32	2.8	0.45
Силикагель	300	10	0.75	0	0

Примечание: удельную поверхность $S_{уд}$ определяли методом BET, диаметр пор $D_{пор}$ и объем пор $V_{пор}$ – методом ВН.

мерно распределенных на поверхности силикагеля (рис. 2). Напротив, модификация поверхности с ГПК без ИЖ (катализатор W) не приводит к заметному изменению удельной поверхности и объема пор. Мы полагаем, что это обусловлено разложением ФВК (табл. 2) с образованием низкомолекулярных вольфраматов и оксидов вольфрама WO_3 и W_2O_6 , обладающих значительно меньшим размером, чем молекулы гетерополикислоты, и не оказывающих существенного влияния на текстурные характеристики носителя. Тем не менее, поверхность этого образца, а также et-W, имеет схожую шероховатую рыхлую структуру в отличие от катализатора vin-W, на СЭМ-снимках которого отчетливо видно формирование крупных агломератов ИЖ (рис. 2 и 3). Такое различие в поведении ИЖ на поверхности может быть обусловлено склонностью винильных производных к образованию водородных связей между катионами и анионами как внутри, так и между молекулами [31].

Согласно результатам исследования, полученным методом масс-спектрометрии в технике ПАЛДИ, катализаторы отличаются составом ионов, структура которых изменяется в зависимости от типа используемой ИЖ (табл. 2).

В результате синтеза катализатора W (без ионной жидкости) происходит полное разложение гетерополикислоты с образованием низкомолекулярных оксидов вольфрама (табл. 2). С другой стороны, в масс-спектрах образцов SILP (et-W и vin-W) присутствуют пики, соответствующие фрагментам ФВК: PWO_6^- , $PW_2O_5^-$, $PW_3O_{12}^-$, $PW_4O_{14}^-$,

$PW_5O_{15}^-$, $PW_6O_{17}^-$, $PW_7O_{19}^-$, $PW_{12}O_{40}^-$. Несмотря на схожую методику синтеза катализаторов (et-W, vin-W и W), нарушение структуры гетерополикислоты может происходить за счет сильного взаимодействия между гетерополианионами и поверхностью носителя [4, 19, 46]. Кроме того, согласно [17, 47] стабильность ФВК на кремнеземе зависит от ее загрузки, и устойчивая фаза формируется только при загрузках выше 20 мас. %, а в нашей работе содержание активной фазы на поверхности катализаторов не превышало 10% (табл. 1). Образец et-W, полученный на основе 4-(3'-этилмидазолий)-бутансульфоната, обладает широким набором гетерополианионов с преимущественным сохранением структуры исходной фосфорновольфрамовой кислоты-предшественника. Однако на поверхности образца vin-W происходит частичное разложение ГПК с образованием высокомолекулярных поливольфраматов (табл. 2). Такое различие в стабильности, по нашему мнению, обусловлено кислотностью среды при синтезе

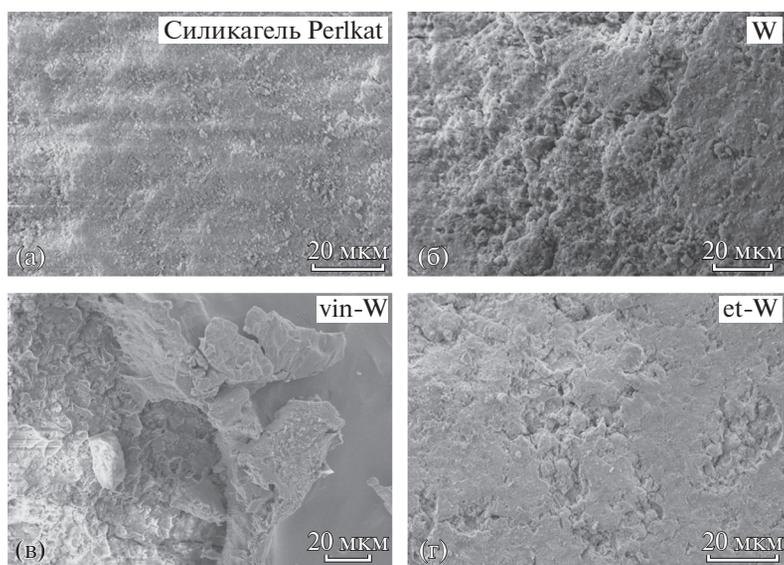


Рис. 2. СЭМ микрофотографии носителя (а) и катализаторов W (б), vin-W (в) и et-W (г).

Таблица 2. Состав ионов на поверхности катализаторов, установленный методом ПАЛДИ в режиме регистрации отрицательных ионов*

Катализатор	Ионы	m/z	Абсолютная интенсивность, усл. ед.
W	WO ₃	232	86
	W ₂ O ₆	464	54
et-W	PWO ₆	311	15
	PW ₂ O ₅	479	62
	PW ₃ O ₁₂	775	102
	PW ₄ O ₁₄	991	46
	PW ₅ O ₁₅	1191	23
	PW ₆ O ₁₇	1407	8
	PW ₁₂ O ₄₀	2879	12
vin-W	PWO ₆	311	510
	W ₂ O ₆	464	5410
	PW ₂ O ₅	479	870
	W ₃ O ₉	696	5720
	W ₄ O ₁₂	928	5700
	W ₅ O ₁₅	1160	2830
	W ₆ O ₁₈	1392	2440
	PW ₆ O ₁₇	1407	115
	PW ₇ O ₁₉	1623	118
	PW ₁₂ O ₄₀	2879	130

* Данные хромато-масс спектрометрии ПАЛДИ по составу ионов индивидуальной ФВК приведены в нашей работе [42].

ИЖ и твердых катализаторов. Согласно проведенным измерениям кислотность водного раствора 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната выше, чем у 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната, что может быть связано с низкой растворимостью последнего вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия. Учитывая, что синтез ИЖ проводили в воде, а ГПК устойчива в водном рас-

творе только в кислой среде в узком диапазоне рН [1, 17, 48], роль ЦИ заключалась в регулировании кислотности в процессе получения металлсодержащих ИЖ. Кроме того, разложение ГПК могло происходить и на стадии иммобилизации ИЖ на силикагеле, однако протонированные ИЖ с металлсодержащими анионами (схема 1) имеют, по-видимому, отличную от свободной ФВК природу взаимодействия с поверхностью кремнезема, что приводит к повышению стабильности гетерополианионов в ряду et-W > vin-W > W.

Кислотные характеристики образцов, измеренные методом ТПД NH₃, приведены в табл. 3.

В результате формирования слоя активной фазы происходит увеличение общей кислотности, причем et-W отличается значительным количеством кислотных центров, что, по-видимому, связано с их доступностью благодаря равномерному распределению ионной жидкости на поверхности (по данным СЭМ). Из табл. 3 также следует, что для катализаторов можно выделить область температур до 190°C, в которой происходит десорбция аммиака со слабых брэнстедовских центров, представляющих собой, вероятно, гидроксिलированные оксиды вольфрама. Десорбцию NH₃ в интервале 190–250°C можно связать с более сильными брэнстедовскими центрами, относящимися к кислотным фрагментам ГПК или сульфогруппами (–SO₃H) в ИЖ. Для катализаторов W и et-W также можно отметить присутствие льюисовских центров ($T_{\text{дес}}$ выше 250°C), что, возможно, вызвано частичным разложением анионов ГПК в ходе анализа. Отсутствие этих центров в катализаторе vin-W может быть обусловлено островковой посадкой этой ИЖ, приводящей к большей стабильности металлсодержащих фрагментов и их меньшей доступностью для адсорбата. Как будет показано далее, катализатор et-W оказался наиболее активным, поскольку, как известно, кислотные центры играют важную роль в активации как сероорганических соединений, так и пероксида водорода. Мы полагаем, что основной вклад в каталитические свойства этого образ-

Таблица 3. Кислотные свойства образцов и носителя согласно данным ТПД NH₃

Образцы	Количество десорбировавшегося аммиака, мкмоль NH ₃ /г _{кат}			
	<190°C	190–250°C	>250°C	всего
W	47	10	17	74
vin-W	25	31	6	62
et-W	22	53	79	154
Силикагель	7	6	7	20

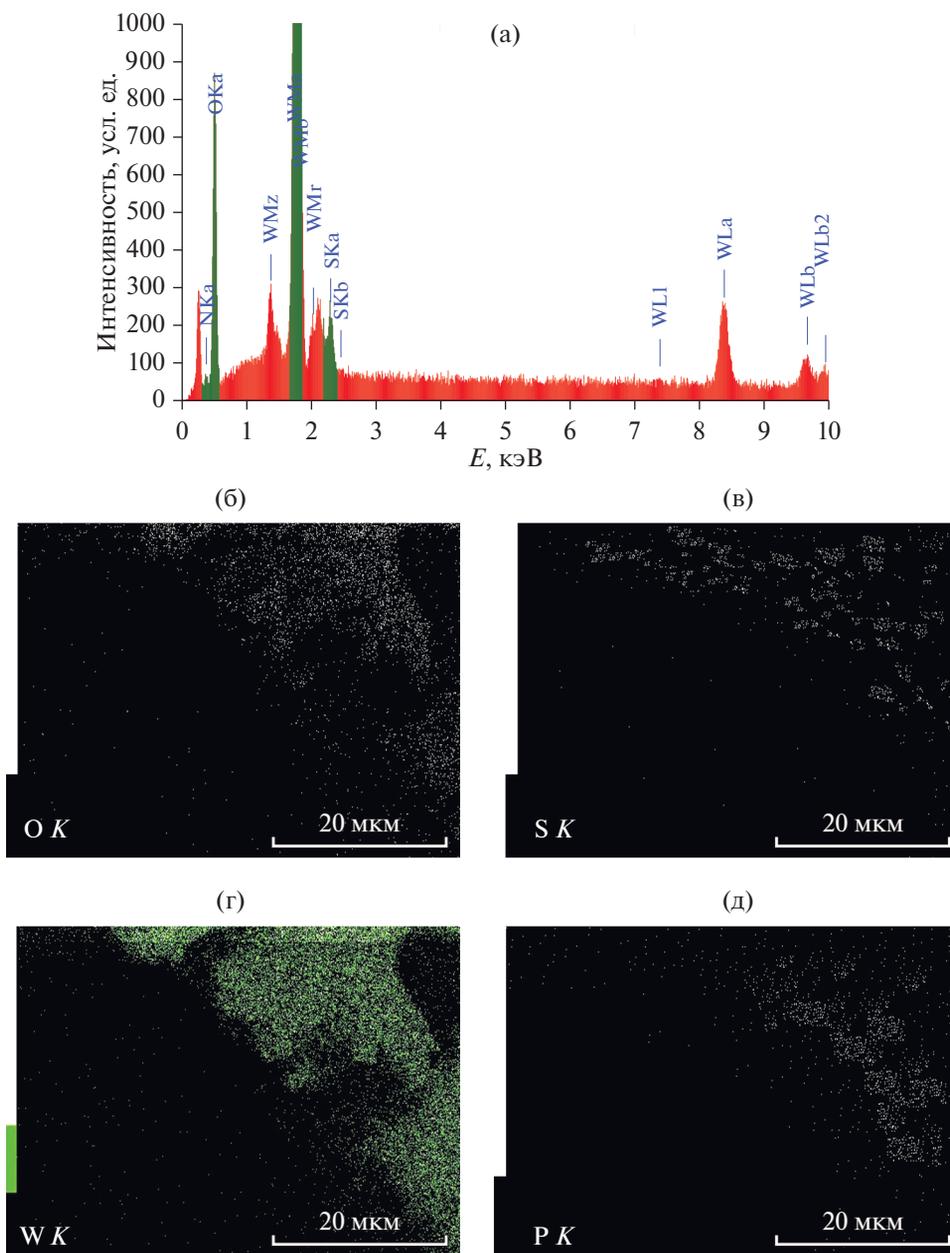


Рис. 3. Спектр СЭМ-ЭДА (а) и распределение элементов на поверхности катализатора vin-W (б–д).

ца дают именно сильные брэнстедовские кислотные центры.

Изотермы адсорбции азота на катализаторах представлены на рис. 4. Изотермы относятся к IV типу с петлей гистерезиса H1, что указывает на мезопористую структуру поверхности. Помимо этого резкий перегиб при достаточно высоком относительном давлении ($P/P_0 > 0.6$) свидетельствует о капиллярной конденсации в однородных порах цилиндрической формы.

Каталитические свойства композиций

Каталитические свойства образцов определяли в реакциях пероксидного окисления тиофена и ОДС дизельной фракции, предоставленной ОАО “Варьеганнефть”.

На рис. 5 представлены результаты испытания катализаторов (W, et-W и vin-W) в окислении модельной смеси, содержащей 1 мас. % тиофена – наиболее трудноокисляемого сероорганического соединения [2, 32]. Очевидным преимуществом обладает et-W, для которого высокая конверсия

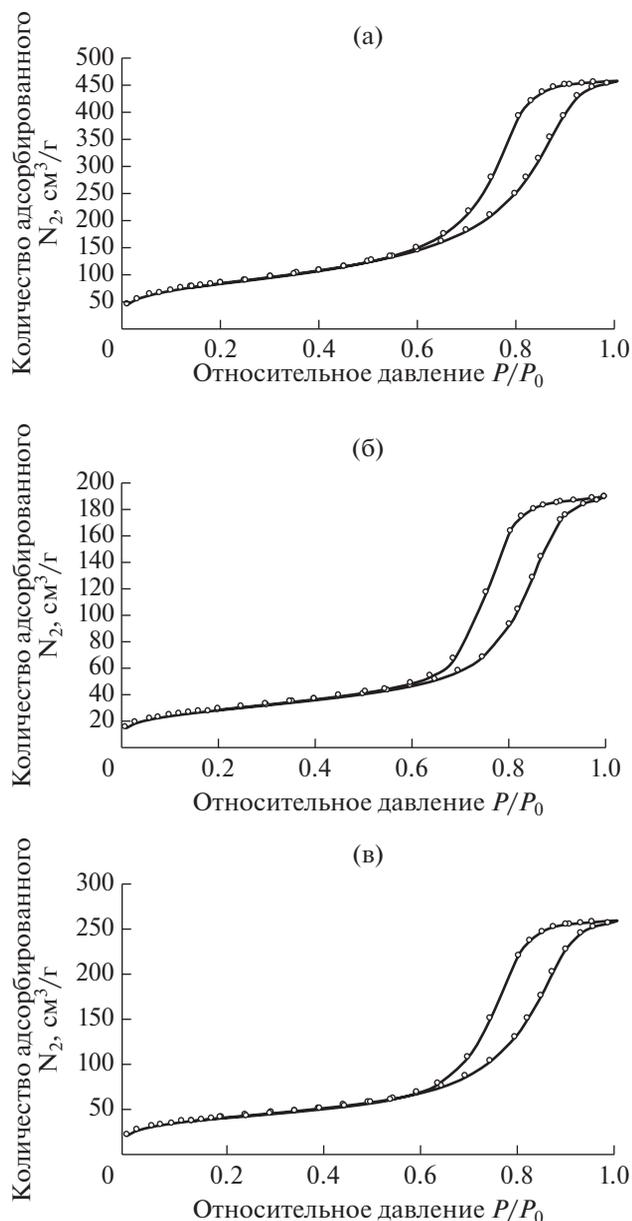


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов W (а), et-W (б) и vin-W (в).

субстрата коррелирует с количеством сильных брэнстедовских кислотных центров и стабильностью гетерополианионов.

Из литературы известно о влиянии брэнстедовской кислотности на активность гетерогенных катализаторов в окислении сероорганических соединений: нейтрализация кислых протонов влечет за собой снижение скорости реакции до полной остановки [49]. Кислотные группы могут быть также центрами адсорбции тиофена и его производных, что было показано в работе [50]. В общем случае катализатор или адсорбент с кис-

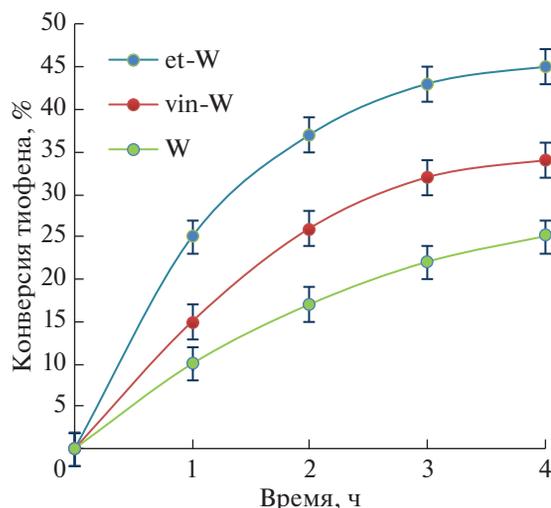


Рис. 5. Зависимость конверсии тиофена от времени. Условия реакции: 4 ч, 60°C, 0.1 г катализатора, однократная загрузка 0.4 мл H₂O₂.

лотными (электрофильными) характеристиками обладает большей реакционной способностью по отношению к соединениям серы, присутствующим в углеводородном сырье, в связи с их высокой нуклеофильностью [12], а добавление кислот в реакционную смесь способствует более глубокому протеканию процесса окисления сероорганических соединений в гомогенных и бифазных системах [51, 52]. Модель двойной активации тиофена была предложена на катализаторе [53], содержащем Брэнстедовскую ионную жидкость и вольфрамат аммония: ароматичность субстрата нарушалась вследствие формирования водородной связи с ИЖ. В нашей работе, согласно результатам ¹H, ¹³C ЯМР, а также данным хроматографического анализа, органических продуктов окисления тиофена обнаружено не было. Бариево-сульфатным методом установлено появление сульфат-анионов в водной фазе реакционного раствора. Таким образом, в результате процесса происходит разрушение ароматической структуры тиофена с образованием SO₄²⁻ и, возможно, CO₂. Из литературы хорошо известно, что в механизме окисления принимают участие пероксокомплексы, формирующиеся в результате взаимодействия пероксида водорода и гетерополианионов [2, 16, 54]. В ходе процесса ОДС происходит нуклеофильная атака сероорганического субстрата на пероксокомплекс (схема 3), в результате чего образуются неустойчивые сульфоксид и сульфен тиофена, которые далее превращаются в сульфат-анионы и различные оксигенаты: стирол, бензойную кислоту или CO₂ [33–35, 53].

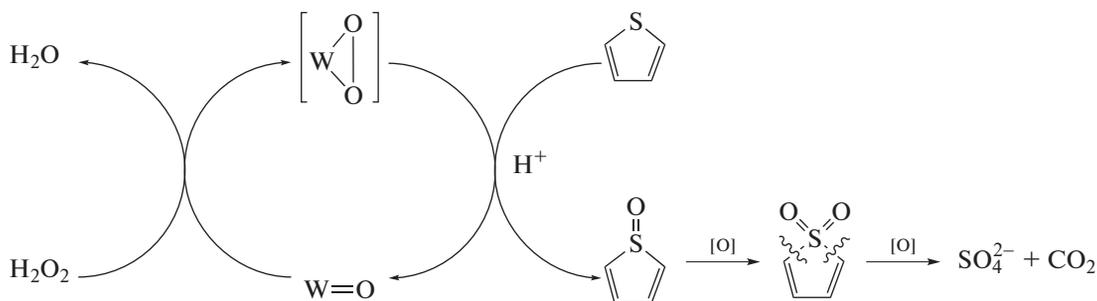


Схема 3. Схема образования пероксокомплексов и их участие в механизме окисления тиофена.

Несмотря на высокую активность катализатора et-W (конверсия тиофена 45%), одним из факторов, препятствующих глубокому окислению субстрата в его присутствии, является побочная

реакция разложения пероксида водорода, протекающая под действием металлосодержащих катализаторов. Один из способов снижения расхода пероксида водорода – регулирование кислотности реакционной среды за счет кислотных центров Бренстеда [55]. Другой способ – дробная загрузка окислителя [38, 39], поэтому в настоящей работе добавляли H₂O₂ двумя порциями. Как видно из рис. 6, такой прием способствует увеличению конверсии тиофена, которая достигает 58% при испытании наиболее активного образца. Кроме того, следует отметить, что катализаторы SILP сохраняют свою активность на протяжении 5 циклов работы (рис. 6).

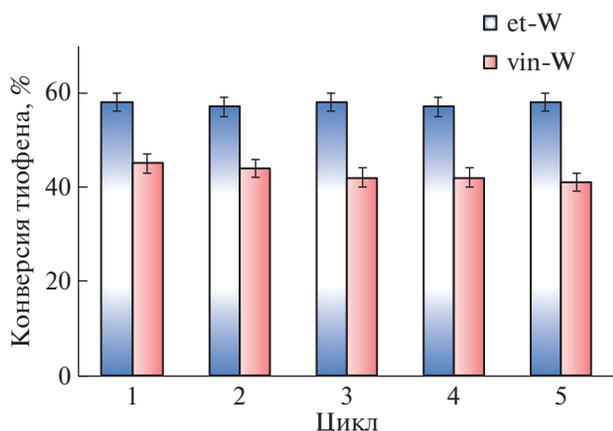


Рис. 6. Конверсия тиофена на катализаторах SILP в 5 последовательных циклах окисления при дробной загрузке пероксида водорода 0.2 + 0.2 мл. Условия реакции: 4 ч, 60°C, 0.1 г катализатора.

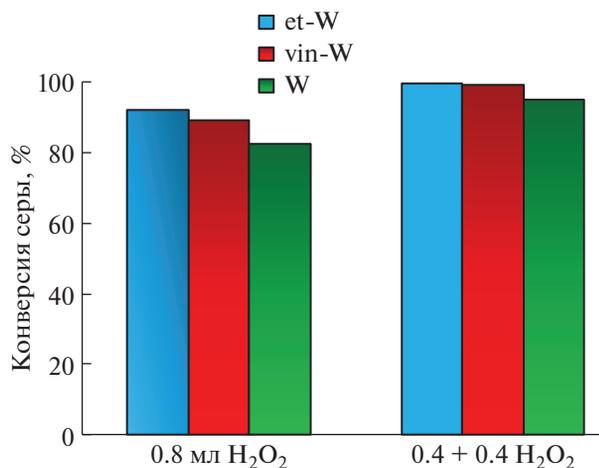


Рис. 7. ОДС дизельного топлива (1080 ppm серы) при различной загрузке пероксида водорода: 0.4 + 0.4 и 0.8 мл. Условия реакции: 60°C, 0.04 г катализатора.

Результаты ОДС дизельной фракции (исходное содержание серы 1080 ppm) представлены на рис. 7. Все катализаторы проявили высокую эффективность при дробной загрузке пероксида водорода, однако только с помощью образцов SILP (et-W и vin-W) удалось получить дизельное топливо с содержанием серы 3 и 7 ppm соответственно. В сравнении со многими известными методиками проведения ОДС [3, 56–60], предложенный способ позволять получать дизельное топливо, соответствующее международным экологическим стандартам (общее содержание S менее 10 ppm).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложен способ синтеза гетерогенных катализаторов типа SILP на основе протонированных фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной цвиттер-ионных жидкостей – 4-(3'-этилимидазолий)-бутансульфоната и 4-(3'-винилимидазолий)-бутансульфоната. Установлено, что применение протонированной ИЖ в составе активной фазы повышает стабильность гетерополианионов ФВК на поверхности силикагеля. Наиболее активный катализатор et-W обладает высокой стабильностью в окислении тиофена на протяжении пяти последовательных циклов реакции. Дробная загрузка окислителя способствует росту конверсии тиофена и ОДС дизельного топлива. При использовании катализаторов SILP получено ди-

зельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90024 с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *da Silva M.J., de Oliveira C.M.* // *Curr. Catal.* 2018. V. 7. P. 26.
<https://doi.org/10.2174/2211544707666171219161414>
2. *Ghubayra R., Nuttall C., Hodgkiss S., Craven M., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 253. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.063>
3. *Julião D., Valença R., Ribeiro J.C., de Castro B., Balula S.S.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 537. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.021>
4. *Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 257. P. 117938.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938>
5. *Bhadra B.N., Jung S.H.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 259. P. 118021.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118021>
6. *Javadli R., de Klerk A.* // *Appl. Petrochem. Res.* 2012. V. 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>
7. *Rezazakemi M., Zhang Z.* *Desulfurization Materials / Compr. Energy Syst.* Elsevier. 2018. 944 p.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00263-7>
8. *Dehghan R., Anbia M.* // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 167. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.015>
9. *Crandall B.S., Zhang J., Stavila V., Allendorf M.D., Li Z.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 19322.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03183>
10. *Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 312.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.051>
11. *Gao J., Zhu S., Dai Y., Xiong C., Li C., Yang W., Jiang X.* // *Fuel.* 2018. V. 233. P. 704.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.101>
12. *Abdul-Kadhim W., Deraman M.A., Abdullah S.B., Tajuddin S.N., Yusoff M.M., Taufiq-Yap Y.H., Rahim M.H.A.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 1645.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.001>
13. *Zhang Y., Li G., Kong L., Lu H.* // *Fuel.* 2018. V. 219. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.050>
14. *Wei S., He H., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Kang L., Qian H., Zhu C.* // *Fuel.* 2017. V. 200. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.052>
15. *Bazari A., Khodadadi A.A., Haghigat Mamaghani A., Beheshtian J., Thompson L.T., Mortazavi Y.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 180. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.011>
16. *Craven M., Xiao D., Kunstmann-Olsen C., Kozhevnikova E.F., Blanc F., Steiner A., Kozhevnikov I.V.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 231. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.005>
17. *Kozhevnikov I.V.* // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 171.
<https://doi.org/10.1021/cr960400y>
18. *García-Gutiérrez J.L., Fuentes G.A., Hernández-Terán M.E., García P., Murrieta-Guevara F., Jiménez-Cruz F.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 334. P. 366.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.024>
19. *Marci G., García-López E., Bellardita M., Parisi F., Colbeau-Justin C., Sorgues S., Liotta L.F., Palmisano L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 13329.
<https://doi.org/10.1039/c3cp51142a>
20. *Gao S., Li J., Chen X., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G.* // *Fuel.* 2018. V. 224. P. 545.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.108>
21. *Wang J., Zhang L., Sun Y., Jiang B., Chen Y., Gao X., Yang H.* // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 177. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.013>
22. *Raj J.J., Magaret S., Pranesh M., Lethesh K.C., Devi W.C., Mutalib M.I.A.* // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 213. P. 989.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.207>
23. *Yasuda T., Uchiage E., Fujitani T., Tominaga K., Nishida M.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 232. P. 299.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.057>
24. *Zhao J., Yu Y., Xu X., Di S., Wang B., Xu H., Ni J., Guo L., Pan Z., Li X.* // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. V. 206. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.026>
25. *Plechova N.V., Seddon K.R.*, eds. *Ionic Liquids Completely UnCOILed.* John Wiley & Sons. Inc. Hoboken. N.J. 2015. 548 p.
<https://doi.org/10.1002/9781118840061>
26. *Steinrück H.-P., Wasserscheid P.* // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 380.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1435-x>
27. *More S., Jadhav S., Salunkhe R., Kumbhar A.* // *J. Mol. Catal.* 2017. V. 442. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.08.023>
28. *Fehér C., Tomasek S., Hancsók J., Skoda-Földes R.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 239. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.013>
29. *Rufete-Beneite M., Haumann M., Román-Martínez M.C.* // *J. Mol. Catal.* 2018. V. 453. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.04.031>
30. *Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Haggi A.A., Koseoglu O.R.* // *Catal. Rev.* 2011. V. 53. P. 199.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426>
31. *Luo S.-C., Sun S., Deorukhkar A.R., Lu J.T., Bhattacharyya A., Lin I.J.B.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 1866.
<https://doi.org/10.1039/C0JM02875D>
32. *Li M., Zhang M., Wei A., Zhu W., Xun S., Li Y., Li H., Li H.* // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2015. V. 406. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.007>
33. *Treiber A.* // *J. Org. Chem.* 2002. V. 67. P. 7261.
<https://doi.org/10.1021/jo0202177>
34. *Kong L., Li G., Wang X.* // *Catal. Today.* 2004. V. 93–95. P. 341–345.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.016>
35. *Chen L., Li F.* // *Energy & Fuels.* 2010. V. 24. P. 3443.
<https://doi.org/10.1021/ef1002205>
36. *Kreja L.* // *Monatshfte Fur Chemie / Chem. Mon.* 1987. V. 118. P. 717.
<https://doi.org/10.1007/BF00809221>
37. *Kreja L., Plewka A.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1982. V. 102. P. 45.
<https://doi.org/10.1002/apmc.1982.051020106>

38. *Pignatello J.J.* // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 944.
<https://doi.org/10.1021/es00029a012>
39. *Zhang H., Fei C., Zhang D., Tang F.* // J. Hazard. Mater. 2007. V. 145. P. 227.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.016>
40. *Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Маслаков К.И., Николаев С.А., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гантман М.Г., Ростовщикова Т.Н.* // Журн. физ. хим. 2019. Т. 93. № 10. С. 1575.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419100029>
41. *Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaia T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S.* // Surf. Coatings Technol. 2019. V. 362. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101>
42. *Тарханова И.Г., Анисимов А.В., Буряк А.К., Брыжин А.А., Али-Заде А.Г., Акоюян А.В., Зеликман В.М.* // Журн. нефтехим. 2017. Т. 51. № 5. С. 536.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117100164>
43. *Elwell W.T., Wood D.F.* Qualitative Detection / Anal. Chem. Molybdenum Tungsten. Elsevier. 1971. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-016673-5.50008-9>
44. *Zhu W., Huang W., Li H., Zhang M., Jiang W., Chen G., Han C.* // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. P. 1842.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.030>
45. *Ranga Rao G., Rajkumar T., Varghese B.* // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.05.017>
46. *Sopa M., Waclaw-Held A., Grossy M., Pijanka J., Nowińska K.* // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 285. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.013>
47. *Izumi Y.* // J. Catal. 1983. V. 84. P. 402.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90011-8)
48. *Wang S.-S., Yang G.-Y.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 4893.
<https://doi.org/10.1021/cr500390v>
49. *Zheng H.-Q., Zeng Y.-N., Chen J., Lin R.-G., Zhuang W.-E., Cao R., Lin Z.-J.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 6983.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00604>
50. *Lopes A.R., de P. Scheer A., Silva G.V., Yamamoto C.I.* // Matéria (Rio Janeiro). 2016. V. 21. P. 407.
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620160002.0038>
51. *Chen L., Guo S., Zhao D.* // Chin. J. Chem. Eng. 2007. V. 15. P. 520.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60118-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60118-9)
52. *Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S.A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M.L.H.* // Appl. Catal. B: Environ. 2007. V. 73. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.016>
53. *Zhang B., Jiang Z., Li J., Zhang Y., Lin F., Liu Y., Li C.* // J. Catal. 2012. V. 287. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.003>
54. *Yahya R., Craven M., Kozhevnikova E.F., Steiner A., Samunual P., Kozhevnikov I. V., Bergbreiter D.E.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 818.
<https://doi.org/10.1039/C4CY01394H>
55. *Oh H.S., Kim J.-J., Kim Y.-H.* // J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 885.
<https://doi.org/10.1007/s11814-015-0204-x>
56. *Mirante F., Alves A.C., Julião D., Almeida P.L., Gago S., Valença R., Ribeiro J.C., de Castro B., Granadeiro C.M., Balula S.S.* // Fuel. 2020. V. 259. P. 116213.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116213>
57. *Banisharif F., Dehghani M.R., Capel-Sanchez M.C., Campos-Martin J.M.* // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.009>
58. *Andevary H.H., Akbari A., Omidkhan M.* // Fuel Process. Technol. 2019. V. 185. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.014>
59. *Julião D., Mirante F., Ribeiro S.O., Gomes A.C., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., de Castro B., Gonçalves I.S., Balula S.S.* // Fuel. 2019. V. 241. P. 616.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.095>
60. *Ribeiro S.O., Granadeiro C.M., Almeida P.L., Pires J., Capel-Sanchez M.C., Campos-Martin J.M., Gago S., de Castro B., Balula S.S.* // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.046>

Heterogeneous Catalysts SILP with Phosphotungstic Acid for Oxidative Desulfurization: Effect of Ionic Liquid

A. A. Bryzhin¹, A. K. Buryak², M. G. Gantman³,
 V. M. Zelikman¹, M. I. Shilina¹, and I. G. Tarkhanova^{1,*}

¹ Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia

² Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ Helmholtz Institut Erlangen-Nürnberg for renewable Energy, Erlangen, Deutschland

*e-mail: itar_msu@mail.ru

SILP (supporting ionic liquid phase) catalysts for peroxide thiophene oxidation were obtained on silica gel, they included imidazole cations with sulfonic acid group and phosphotungstate anions. The composition of the active phase and the surface structure of the catalysts are characterized by a set of modern physico-chemical methods, including mass spectrometry using the SALDI technique. It was found that the organic cation structure affects the stability of heteropolyanions, decomposition processes in the SILP and the catalytic properties of the samples. SILP catalysts are effective in desulfurization of the diesel fraction and provide fuel with an S content of less than 10 ppm.

Keywords: thiophene oxidation, hydrogen peroxide, phosphotungstic heteropolyacid, catalysts SILP, diesel desulfurization