УДК 542.943.7

ГЕНЕРИРУЕМЫЕ *IN SITU* ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЕССЕРИВАНИИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ РИФОРМИНГА

© 2021 г. Е. А. Есева^{1,*}, А. В. Акопян¹, Н. А. Синикова¹, А. В. Анисимов¹

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

> Поступила в редакцию 05 февраля 2021 г. После доработки 30 марта 2021 г. Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Разработан способ окисления сераорганических соединений с использованием генерируемых *in situ* органических пероксидов, получаемых при действии кислорода воздуха на бензин риформинга. Проведено окислительное обессеривание бензина риформинга, содержащего дибензотиофен в качестве модельного субстрата, органическими пероксидами, генерируемыми *in situ* под действием кислорода воздуха. Исследованы различные каталитические системы, в том числе иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андерсона, и инициирующие реагенты, позволяющие одновременно эффективно генерировать алкилгидропероксиды и селективно окислять сераорганические соединения в углеводородном сырье с достижением высокой конверсии.

Ключевые слова: алкилгидропероксиды, иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андресона, MCM-41, кислород воздуха, окислительное обессеривание

DOI: 10.31857/S0028242121030084

В связи с большими запасами сернистых и высокосернистых нефтей, а также учитывая ежегодный рост потребления нефти и продуктов ее переработки, актуальной задачей является поиск новых эффективных и экономически выгодных методов удаления серы из углеводородного сырья [1]. Серосодержащие соединения - нежелательные компоненты в углеводородных фракциях ввиду их токсичности и высокой коррозионной активности; они также являются каталитическими ялами лля большинства процессов переработки нефти, оказывают отрицательное воздействие на эксплуатационные свойства двигателей внутреннего сгорания и негативно влияют на экологию. Поэтому содержание общей серы в моторных топливах строго регламентируется нормативными документами, согласно которым оно не должно превышать 10 ррт.

Для снижения содержания общей серы наибольшее распространение получил метод гидроочистки, который требует больших капитальных затрат и жестких условий проведения процесса. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск альтернативных безводородных методов удаления серы из углеводородного сырья и продуктов его переработки, среди которых наилучшие результаты обеспечивает окислительное обессеривание, основанное на окислении сераорганических соединений до соответствующих сульфоксидов и сульфонов с последующим извлечением полярных продуктов окисления из углеводородной фракции [2–6]. Ключевым фактором для развития метода окислительного обессеривания является применение доступного и дешевого окислителя, такого, как например, кислород воздуха [7–9].

Аэробное окислительное обессеривание, как наиболее перспективный метод удаления серосодержащих соединений, имеет свои трудности. Химическая инертность молекулы кислорода обусловлена высокой энергией связи О–О, вследствие чего требуется особая его активация [10]. Современные разработки, включающие высокотемпературные методы активации, предполагают окисление производных тиофена в углеводородном сырье при температуре порядка 300–350°С, однако жесткие условия сильно отражаются на низкой селективности процесса окисления [11]. Иной путь активации молекулярного кислорода заключается в применении инициаторов, позволяющих снизить температуру активации до 110°С и ускорить процесс окисления за счет сокращения индукционного периода автоокисления углеводородов [12, 13].

Введение катализаторов на основе солей и комплексов переходных металлов в окислительную систему алкилгидропероксид-кислород приводит к росту скорости протекания реакций окисления за счет ускорения генерирования активных кислородсодержащих частиц [14]. Кроме того указанные каталитические системы одновременно участвуют и в разложении формирующихся активных частиц. Для селективного распада генерируемых in situ opганических пероксидов на окисление сернистых субстратов предпочтительнее использование полиоксометаллатов – полиядерных металл-кислородных кластеров [15, 16]. Следует отметить, что полиоксометаллаты являются медиаторами переноса электронов, и позволяют не только активировать кислород в относительно мягких условиях, но генерировать алкилгидропероксиды и селективно окислять сернистые субстраты [17]. Потенциально интересными катализаторами аэробного окисления являются полиоксометаллаты типа Андерсона со смешанной валентностью атома переходного металла, гетерогенизация которых на поверхности носителя позволяет предотвратить потери и интенсифицировать процесс окисления серосодержащих соединений.

В настоящей работе предложен оригинальный способ окисления сераорганических соединений с использованием генерируемых *in situ* органических пероксидов, получаемых при действии кислорода воздуха на углеводородное сырье. Бензин риформинга, представляющий собой углеводородное сырье с содержанием алкилароматических соединений порядка 60 мас. %, позволяет легко генерировать алкилгидропероксиды под действием непрерывного потока кислорода воздуха в присутствии инициатора. Оптимизированы условия получения органических пероксидов в углеводородном сырье с содержанием активного кислорода в количестве достаточном для окисления 1000 ppm серы с минимальным воздействием на углеводородные компоненты топлива. Исследовано влияние природы каталитической добавки на скорость образования алкилгидропероксидов в реакционной системе и на окисление сернистого субстрата. Синтезированы катализаторы на основе иммобилизированного полиоксометаллата типа Андерсона на поверхности мезопористого силиката типа МСМ-41 и испытана их активность в реакциях аэробного окисления модельного топлива – бензина риформинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые продукты и материалы. Были использованы следующие реактивы: молибденовый ангидрид («Компонент-Реактив»), ацетилацетонат молибдена (Aldrich, 98%), ацетилацетонат ванадила (Aldrich, 98%), ацетат кобальта 4-х волный (Aldrich), апетат никеля 4-х волный (Aldrich), ацетат марганца 4-х водный (Aldrich), стеарат меди («ВитаРеактив»), нафтенат железа (Aldrich), нафтенат кобальта (6%, Aldrich). Инициаторы: гидропероксид изопропилбензола (88%, Aldrich), трет-бутилгидропероксид (70%, Aldrich), пероксид бензоила (75%, Aldrich). Для титрования: иодистый калий («ХимРеактив», х. ч.), ледяная уксусная кислота («Компонент-Реактив», х. ч.), серная кислота (Сигма-Тек, х. ч.), бихромат калия (99%, Aldrich), крахмал («ВитаРеактив», ч. д. а.), тиосульфат натрия («Компонент-Реактив»). Для синтеза полиоксометаллата типа Андерсона: гептамолибдат аммония (99%, Alfa Aesar), сульфат кобальта (99%, Sigma Aldrich, пероксид водорода (37%, Prime Chemicals Group). Для синтеза MCM-41: цетилтриметиламмоний бромид (98%, «Sigma Aldrich»), тетраэтоксисилан (98%, «Acros Organics»), аммиак (25%, «Сигма-Тек»), 3-аминопропилтриметоксисилан (97%, «Sigma Aldrich»), этиловый спирт. Серосодержащие соединения: дибензилсульфид (99%, Aldrich), дибензотиофен (99%, ДБТ, Aldrich), бензотиофен (99%, Aldrich), 4,6-диметидибензотиофен (99%, Aldrich). Адсорбент для извлечения продуктов окисления сернистых соединений: силикагель (марка АСКГ, фракция 0.2–0.5 мм, Сорбис Групп) предварительно прокаливали 5 ч при температуре 250°С. Углеводородное сырье (табл. 1): Бензин риформинга (содержание общей серы 20 ррт, фракция 42-207°С, ОАО «Газпром-нефть», Московский НПЗ, Москва).

	Фракционный состав, °С						%	ပ်	M	
Сырье	НК	10%	50%	90%	КК	Об. доля бензола, %	Об. доля ароматических УВ,	Плотность при 15° кг/м ³	Октановое число, И	Октановое число, М
Стабильный	42	83	125	165	207/97%	0.92	55.1	792	95.3	85.4
риформат										

Таблица 1. Фракционный состав бензина риформинга (данные, полученные по ГОСТ 2177, 29040, 3900, 8226, 511)

Методы анализа. Анализ состава продуктов реакции и контроль чистоты исходных веществ осуществляли методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-2000 М» с ПИД, колонка – стеклянный капилляр, l = 30 м, d = 0.32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100 до 250°C, газ-носитель – азот.

Определение содержания общей серы в углеводородных фракциях осуществляли на энергодисперсионном анализаторе серы в нефтепродуктах АСЭ-2 «Буревестник». Принцип действия прибора основан на методе рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии с селективными фильтрами. Диапазон определения концентраций серы от 7 ррт до 50000 ррт. Для калибровки прибора использовали государственные стандартные образцы (ГСО) с содержанием серы 10, 50, 1000, 50000 ррт фирмы «НефтьСтандарт».

Анализ образцов мезопористых материалов выполнен методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Регистрацию изотерм адсорбции-десорбции азота проводили при 77К (-196°С) с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°С в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05 - 0.2$. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$. РСФА

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

Анализ на определение массовой доли активного кислорода в углеводородной среде осуществляли методом иодометрического титрования. К 10 мл ледяной уксусной кислоты добавили взвешенный образец органического пероксида и 1.5 мл 50%-ного раствора иодистого калия. Колбу закрыли крышкой, взболтали и убрали в темное место на 15 мин. По истечению времени образец разбавили 50 мл дистиллированной воды, отобрали аликвоту и протитровали до появления бледно-желтой окраски. Затем добавили 2 мл крахмала и продолжили титровать до полного обесцвечивания раствора. Титрантом является 0.1 н раствор тиосульфата натрия, стандартизованный бихроматом калия. В качестве индикатора используют 1%-ный раствор крахмала, приготовленного по ГОСТ 4517.

Приготовление модельного топлива. Для получения модельного топлива с общим содержанием серы 1000 ppm к 100 мл бензина риформинга (плотность 0.775 г/см³) добавляли 0.445 г дибензотиофена, перемешивали и анализировали на содержание общей серы на энергодисперсионном анализаторе серы в нефтепродуктах АСЭ-2 «Буревестник».

Генерирование активного кислорода в модельном топливе. К 50 мл бензина риформинга добавляли 1 мас. % инициирующих добавок и при помощи воздушного компрессора через реакционную смесь барботировали кислород воздуха со скоростью 50 л/ч при постоянном перемешивании со скоростью 600 об./мин. Генерирование проводили в течение 4 ч при температуре от 70 до 130°С при постоянном перемешивании. По завершению реакции отбирали пробу на определение активного кислорода методом иодометрического титрования. Холостой эксперимент генерирования органических пероксидов в бензине риформинга без добавления инициатора и ДБТ при температуре 110°C (10 ч) составляет 0.05 мас. %, а при температуре 70°C (4 ч) активный кислород не обнаружен.

Окисление модельного топлива в присутствии инициатора. В двугорлую колбу вносили 1 мас. % катализатора и 30 мл смеси модельного топлива с 0.1-1 мас. % инициатора. Окисление проводили при повышении температуры от 25 до 130°С при постоянном перемешивании в течение 120-360 мин и непрерывной подачи воздуха со скоростью 50 л/ч. По завершении реакции 15 мл окисленной смеси пропускали через 3 г адсорбента для очищения от продуктов окисления сернистых и смолистых соединений. Холостая адсорбция ДБТ, растворенного в углеводородном сырье, составляет порядка 15%. Остаточное содержание общей серы в модельном топливе определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе серы. Контроль содержания активного кислорода в реакционной смеси проводили методом иодометрического титрования. Потери бензина риформинга в процессе аэробного окислительного обессеривания составляют менее 15%.

Синтез нанесенных полиоксометаллатов типа Андерсона методом пропитки MCM-41-CoMo. 100 мг MCM-41 добавляли к водному раствору полиоксометаллата состава $(NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24}$ массой 56.7 мг, растворенного в 5 мл воды, и непрерывно перемешивали в течение суток при комнатной температуре, затем при перемешивании медленно выпаривали воду в течение нескольких часов до полного удаления и сушили в режиме 80–110°С по 4 ч с шагом в 10 град.

Синтез иммобилизированных полиоксометаллатов типа Андерсона MCM-41–NH₃–CoMo. 1 г предварительно высушенного MCM-41 суспензировали в 25 мл свежеперегнанного толуола и кипятили в течение 4 ч для удаления физически адсорбированной воды. К 5 мл толуола добавляли 0.5 г 3-аминопропилтриметоксисилана и вводили по каплям к выше полученной суспензии с последующим кипячением в течение 4 ч. По завершению реакции смесь охлаждали, удаляли растворитель под вакуумом, промывали горячим раствором этилового спирта и высушивали при комнатной температуре. Для иммобилизации активной фазы $[(NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24}]$ к навеске МСМ-41 добавляли рассчитанное количество соляной кислоты известной концентрации (C = 0.1 M) для протонирования аминогрупп и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Затем вносили водный раствор полиоксометаллата (80 мг в 20 мл воды на 0.1 г MCM-41–NH₂) и перемешивали еще 3 ч при комнатной температуре и 8 ч при 60°С. Полученный образец отфильтровали, промыли водой, сливы которой проверяли на содержание хлорид ионов нитратом серебра, и сушили в режиме 80–110°С по 4 ч с шагом в 10 град. Схема синтеза катализатора представлена на рис. 1.

Синтез МСМ-41 и полиоксометаллата типа Андерсона состава $(NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24}$ проводили по методикам в соответствии с литературными данными [18–19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение органических пероксидов из углеводородного сырья, содержащего алкилароматические соединения с массовой долей арилалканов до 60%, позволяло осуществлять непрерывное генерирование алкилгидропероксидов под действием постоянного потока окислителя - кислорода воздуха, обусловленное более высокой реакционной способностью α-С-Н-связи в алкилароматических углеводородах в сравнении с алифатическими. Для сокращения индукционного периода процесса автоокисления углеводородов в реакционную смесь вводили инициаторы, позволяющие ускорить процесс формирования активных частиц. Генерирование алкилгидропероксидов является ключевой стадией процесса окисления, поскольку формирующиеся in situ активные частицы выступают в качестве окислителей сераорганических субстратов, содержащихся в значительном количестве в углеводородном топливе. Исходя из того, что среднее содержание общей серы в прямогонных бензиновых фракциях составляет около 0.1% (0.0031 моль), для гарантированного окисления сульфидной серы до сульфонильной группы в углеводородной смеси необходимо иметь 0.0125 моль активного кислорода, т.е. согласно схеме 1 для исчерпывающего окисления одного моля субстрата необходим двойной избыток алкилгидропероксида. С учетом исходно-



Рис. 1. Схема синтеза катализатора МСМ-41-NH₃-CoMo.

го содержания серы в смеси 1000 ppm достаточной для полного окисления будет массовая доля активного кислорода 0.4%.

Генерирование алкилгидропероксидов проводили таким образом, чтобы массовая доля активного кислорода не превышала 1% для обеспечения стабильности окисления и безопасности эксперимента с сырьем, содержащим алкилгидропероксиды. Количество сформировавшихся алкилгидропероксидов определяли методом иодометрического титрования и пересчитывали на массовую долю активного кислорода для простоты интерпретации результатов. При формировании различных каталитических систем, генерирующих алкилгидропероксиды [9], была проведена оценка влияния условий их генерирования на массовую долю активного кислорода в бензине риформинга в присутствии инициаторов различной природы (табл. 2). В качестве инициаторов использовали гидропероксид изопропилбензола (ГП ИПБ), пероксид бензоила и трет-бутилгидропероксид. Выбор приведенных инициаторов обусловлен их широкой распространенностью и доступностью. Гидропероксид изопропилбензола образуется как промежуточное соединение в кумольном методе получения фенола и ацетона, пероксид бензоила применятся в качестве инициатора радикальной полимеризации, *трет*-бутилгидропероскид также является доступным и дешевым окислителем, используемым в реакциях эпоксидирования.

Из приведенных данных очевидно, что наиболее предпочтительными из инициаторов являются гидропероксид изопропилбензола и пероксид бензоила, позволяющие генерировать в смеси до 0.44% активного кислорода при 100°С. Следует отметить, что использование пероксида бензоила при температуре 100°С приводит к протеканию побочных реакций окисления компонентов бензина и сильному осмолению реакционной смеси. В случае *трет*-бутилгидропероксида доля активного кислорода с ростом температуры не изменяется, что свидетельствует об отсутствии генерирующих свойств, вследствие стерических факторов. Таким образом, в дальнейших экспериментах использова-



Схема 1. Схема окисления дибензотиофена (ДБТ) под действием алкилпероксидов.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Инициатор	Температура, °С	Мас. доля акт. [О], %
Гидропероксид изопропилбензола	70	0.1
	100	0.44
Пероксид бензоила	25	0.06
	50	0.06
	70	0.12
	100	0.25
<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	50	0.02
	70	0.02
	100	0.02
	130	0.01

Таблица 2. Условия генерирования алкилгидропероксидов в бензине риформинга с различными инициаторами. Условия: время реакции 4 ч, скорость потока воздуха 50 л/ч, 1 мас. % инициатора

ли в качестве инициатора гидропероксид изопропилбензола, позволяющий генерировать достаточное для окисления субстрата количество активного кислорода.

Полученные данные по количеству активного кислорода и условия проведения реакции были использованы при окислении модельной смеси дибензотиофена в бензине риформинга. Для этого в работе оценивались различные факторы, включающие природу инициатора и каталитической добавки на конверсию ДБТ, влияние температуры и строения сернистого субстрата, а также проводился анализ содержания активного кислорода, что позволяло контролировать ход его генерирования и расход в процессе реакции.

На рис. 2 приведены результаты по оценке влияния природы инициатора на конверсию ДБТ в



Рис. 2. Влияние природы инициатора на окисление ДБТ. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 1 мас. % инициатора.

модельном топливе и количество образующегося активного кислорода.

В присутствии различных инициаторов и непрерывного потока кислорода воздуха происходит генерирование активных кислородсодержащих частиц, вследствие чего образуются гидропероксидные радикалы – частицы, выступающие в роли окислителя сернистого субстрата. Наиболее высокие значения конверсии ДБТ были достигнуты при использовании гидропероксида изопропилбензола и трет-бутилгидропероксида (*t*-Бутил ГП), в случае первого достигается наибольшая степень удаления серы, составляющая порядка 71%. Наилучшие показатели по количеству образовавшегося активного кислорода наблюдаются у пероксида бензоила. трет-Бутилгидропероксид при температуре 100°С выступает в качестве окислителя, так как количество активного кислорода после реакции существенно ниже введенного (0.17% в пересчете на активный кислород), соответственно, инициатор не участвует в процессе генерирования гидропероксидов и окисление происходит в значительной степени за счет действия самого инициатора. При инициировании пероксидом бензоила существенно падает селективность процесса окисления ДБТ в модельном топливе при значительном количестве образовавшегося активного кислорода, что свидетельствует о расходовании окислителя на побочное окисление углеводородных компонентов смеси. Таким образом, в качестве дальнейшего объекта исследования оптимальным инициатором был выбран гидропероксид изопропилбензола, позволяющий легко генерировать алкилгидропероксиды в количестве достаточном для окисления

модельного топлива с содержанием серы порядка 1000 ppm с минимальным воздействием на углеводородные компоненты модельного топлива - бензина риформинга. Для этого исследовали влияния температуры на окислительную конверсию ДБТ при использовании гидропероксида изопропилбензола в качестве инициатора, полученные результаты представлены на рис. 3.

Результаты опытов показывают, что при 50-70°С инициатор расходуется на окисление ДБТ без значительного вклада в генерирование активного кислорода. При комнатной температуре содержание активного кислорода соответствует количеству введенного инициатора, что свидетельствует об отсутствии протекания реакций окисления дибензотиофена и разложения исходного алкилгидропероксида. Повышение температуры процесса до 100°С приводит к росту генерации алкилгидропероксидов и незначительному увеличению конверсии ДБТ, что свидетельствует о том, что при температуре 100°С происходит значительное окисление углеводородных компонентов модельной смеси. Тем не менее, наилучший результат окислительной конверсии 71% достигается при температуре 100°С, выше которой проводить процесс нецелесообразно из-за возможного протекания побочных реакций окисления углеводородных компонентов смеси.

Для минимизации протекания побочных реакций и повышения селективности окисления сернистого субстрата, поддерживая температуру,



Рис. 3. Влияние температуры на степень удаления ДБТ в присутствии ГП ИПБ. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 4 ч, 1 мас. % инициатора.

при которой происходит активная генерация алкилгидропероксидов, дальнейшее исследование проводили с уменьшенной дозировкой инициатора равной 0.1 мас. % и в присутствии катализаторов, в качестве которых использовали соединения различных переходных металлов (табл. 3). Выбор указанных катализаторов обусловлен следующими факторами: возможность координации атома серы на металлах (Mo, V, Ni, Mn), обладание маслорастворимыми свойствами (нафтенаты железа, кобальта), которое способствует минимизации межфазных ограничений, связанных с переносом активного кислорода от пероксокомплекса к суб-

Таблица 3. Влияние природы гетерогенного катализатора на степень обессеривания. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1% инициатора – ГП ИПБ

Катализатор, в количестве 1 мас. %	Масс. доля акт. [О], %	Конверсия ДБТ, %		
Без катализатора	0.11	31		
Молибденовый ангидрид	0.02	51		
Ацетилацетонат молибденила	0.02	37		
Ацетилацетонат ванадила	0.05	24		
Ацетат кобальта(II)	0.16	21		
Ацетат марганца(II)	0.13	25		
Ацетат никеля(II)	0.17	27		
Нафтенат железа(II)	0.19	25		
Нафтенат кобальта(II)	0.06	25		
Стеарат меди(П)	0.05	23		
MCM-41–CoMo	0.12	55		
MCM-41–NH ₃ –CoMo	0.14	83		

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

страту (в случае использования производных молибдена, ванадия и т.д.), способностью генерирования гидропероксидов из алкилароматических соединений (ацетаты кобальта, марганца, никеля, стеарат меди, ацетилацетонаты), а также способностью участвовать в переносе электронов для активации кислорода воздуха как окислителя за счет многофункционального активного центра (полиоксометаллаты типа Андерсона) [14, 16, 20–22].

В присутствии использованных катализаторов наибольшая конверсия ДБТ составляет 83%, достигнутая в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона иммобилизованного на аминофункционализированной поверхности мезопористого силиката типа МСМ-41, а наибольшее количество образующихся алкилгидропероксидов наблюдается в присутствии ацетатов кобальта и никеля, нафтената железа. Приведенные данные (табл. 3) показывают, что коммерчески доступные катализаторы являются малоактивными в процессе окислительного обессеривания модельного топлива, исключение составляют соединения на основе молибдена (оксид и ацетилацетонат), позволяющие повысить окислительную конверсию ДБТ и селективность реакции окисления за счет координации атома серы на металлическом центре катализатора [23]. Из приведенных результатов можно выделить группы катализаторов, способные генерировать алкилгидропероксиды и катализаторы, разлагающие их. К генерирующим катализаторам относится нафтенат железа, ацетаты кобальта и никеля, о чем свидетельствует рост массовой доли активного кислорода в реакционной среде в их присутствии. К разлагающим катализаторам относятся ацетилацетонаты ванадила, нафтенат кобальта и стеарат меди, в результате действия, которых резко снижается количество алкилгидропероксидов, а степень удаления ДБТ остается на уровне холостой адсорбционной очистки (15% конверсия ДБТ при адсорбции без окисления). Катализатор на основе нафтената железа генерирует наибольшее количество гидропероксидов, равное 0.19%, но является неселективным катализатором в виду низкой степени удаления серы и образования значительного количества смолистых соединений в результате побочных реакций. Аналогичную низкую селективность показывают катализаторы на основе ацетатов кобальта и никеля, приводящие также к сильному осмолению реакционной смеси. Как видно из полученных данных наиболее интересными каталитическими системами являются нанесенные и иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андерсона на мезопористых материалах типа МСМ-41, присутствие которых позволяет достигнуть 55 и 83% конверсии ДБТ, соответственно. Выбор МСМ-41 в качестве носителя для гетерогенизации полиоксометаллата обусловлен наличием высокоразвитой поверхности и диаметра пор, удовлетворяющих требования по диффузии конденсированных производных тиофена. Кроме этого, материал типа МСМ-41 имеет мезопористую структуру и эффективно применяется в реакциях окислительного обессеривания. Синтезированные гетерогенные катализаторы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и методами адсорбции/десорбции азота.

На приведенных ИК-спектрах (рис. 4) можно отметить характерные полосы поглощения для материала типа MCM-41 при 1061 и 795 см⁻¹ соответствующие валентным ассиметричным и деформационным колебаниям связи Si-O-Si [15]. Для МСМ-41 также отмечены валентные колебания связи Si-O-H при 1248 и 978 см⁻¹, которые при последующей модификации мезопористого материла не наблюдаются. Полианион типа Андерсона имеет характеристические полосы поглощения в области 890–950 см⁻¹, связанные с колебаниями группы Мо=О и пик при 560 см⁻¹, отвечающий мостиковой связи Мо-О-Мо [11]. Наличие на ИК-спектрах (красная и синяя линии) данной серии пиков подтверждает успешное нанесение структуры полиоксометаллата на поверхности носителя. Кроме того, можно отметить появление полосы поглощения при 1635 см⁻¹, относящейся к деформационным связям четвертичного аммонийного катиона и свидетельствующей об иммобилизации полиоксометаллата типа Андерсона на аминофункционализированной поверхности МСМ-41.

Синтезированные катализаторы также были исследованы на содержание металлов методом элементного анализа (табл. 4) и определены структурные и текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 5). Для исходного образца МСМ-41 на кривой изотермы N₂ наблюдается характерный резкий скачок в узком диапазоне относительных давлений



Рис. 4. ИК-спектры МСМ-41, нанесенного методом пропитки полиоксометаллата на МСМ-41 (обозн. МСМ-41–СоМо) и иммобилизированного полиоксометаллата на аминофункционализированной поверхности МСМ-41 (обозн. МСМ-41–NH₃–СоМо).

 $(P/P_0 = 0.4-0.9)$, что указывает на изотерму VI типа с выраженной петлей гистерезиса [24]. Изотермы нанесенного и иммобилизированного катализаторов имеют аналогичный тип кривой, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры синтезированных образцов после физической и химической прививки активного компонента на материал носителя. Экспериментальные параметры текстурных характеристик, рассчитаные методом БЭТ, представлены в табл. 4. Следует отметить, что снижение параметров (площадь поверхности по БЭТ и размер пор) для материала MCM-41-NH₃-СоМо связано с введением полиоксометаллата на внутренюю поверхность пор МСМ-41, в то время как для материала МСМ-41-СоМо, приготовленного путем нанесения активного компонента в результате физической адсорбции, обнаружен незначительный рост количества поглощенного азота, что предположительно может говорить о частич-



Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота катализаторов МСМ-41, МСМ-41–СоМо и МСМ-41–NH₃–СоМо.

ном разрыве мезопор в ходе синтеза катализатора. Кроме того, фактическое содержание металлов незначительно ниже экспериментально рассчитанного, что подтверждает полноту нанесения и иммобилизации полиоксометаллата типа Андерсона на материале типа MCM-41.

Для изучения зависимости количества активного кислорода и остаточного содержания серы в модельном топливе от времени окисление проводилось в присутствии синтезированных катализаторов MCM-41–CoMo и MCM-41–NH₃–CoMo в количестве 1 мас. % и 0.1% инициатора (рис. 6).

При сравнении полученных кинетических кривых видно, что степень удаления серы повышается с увеличением продолжительности окисления ДБТ, достигая 70% и 98% в присутствии МСМ-41–СоМо и МСМ-41–NH₃–СоМо через 6 ч, соответственно. Наблюдаемый рост содержания

Таблица 4. Свойства полученных катализаторов

Kanagupanan	Фактическое	содержание ме	еталла, мас. %	Поверхностные характеристики по адсорбции/десорбции азота			
катализатор	Si	Мо	Со	$S_{\rm БЭТ}$, м $^2/\Gamma$	объем пор, см ³ /г	размер пор, нм	
MCM-41	46±0.02	_	—	846	0.75	3.3	
MCM-41–CoMo	35±0.08	19±0.15	1.8±0.06	468	0.88	6	
MCM-41-NH ₃ -CoMo	26±0.11	21±0.16	1.6±0.06	630	0.66	3.4	

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 6. Кинетика накопления активного кислорода и конверсия ДБТ в присутствии МСМ-41–CoMo (а) и МСМ-41– NH₃–CoMo (б). Исходное содержание серы 1000 ppm в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1 мас. % инициатора – ГП ИПБ, 1% масс. катализатора.

активного кислорода в реакционной системе постепенно повышается с увеличением времени реакции, что объясняется непрерывной генерацией гидропероксидов под действием потока кислорода в присутствии нанесенных полиоксометаллатов, участвующих также в процессе образования активных частиц [16]. Отметим, что содержание гидропероксидов в окисленном топливе по истечению 6 часов реакции несущественно различается, что указывает об одинаковой скорости генерации активных частиц в данных системах. Кроме того, при проведении реакции окисления в присутствии МСМ-41-NH₃-СоМо и МСМ-41-СоМо зафиксировано минимальное воздействие на углеводородные компоненты сырья в сравнении с коммерческими катализаторами, что может говорить о селективности процесса окисления ДБТ. Обнаружено, что катализатор, синтезированный путем химической прививки полиоксометаллата на поверхности мезопористого силиката типа МСМ-41 за счет образования ионной связи между материалом носителя и активным компонентом проявляет значительно более высокую каталитическую активность при одинаковом содержании полиоксометаллата как активного компонента, обусловленную более высокой удельной площадью поверхности и узким распределением пор по размерам, в соответствии с физико-химическими характеристиками.

Для проверки возможности повторного использования и стабильности синтезированных гетерогенных катализаторов приведены результаты влияния времени реакции на степень обессеривания в присутствии регенерированных катализаторов. Регенерацию катализаторов проводили путем их



Рис. 7. Зависимость степени обессеривания модельного топлива от времени реакции окисления в присутствии регенерированного МСМ-41–СоМо и МСМ-41–NH₃–СоМо. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1 мас. % ГП ИПБ, 1 мас. % катализатора.

Таблица 5. Влияние природы сернистых соединений на конверсию субстрата при окислении модельного топлива. Исходное содержание серы 1000 ppm в модельном топливе сернистого соединения (дибензилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен и его производные) в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1% инициатора – ГП ИПБ, 1% катализатора – МСМ-41–NH₃–СоМо

Субстрат	Массовая доля акт. [О], %	Степень удаления серы, %
Дибензилсульфид	0.11	98
Бензотиофен	0.17	43
Дибензотиофен	0.14	83
4,6-Диметилдибензотиофен	0.15	65

промывки раствором ацетона для удаления адсорбированных сульфонов и продуктов окисления с дальнейшей сушкой под вакуумом при 80°С в течение 6 ч (рис. 7).

Показано, что катализатор, полученный путем иммобилизации – MCM-41–NH₃–CoMo, сохраняет свою каталитическую активность при повторном его использовании в регенерированном виде с достижением 97% конверсии ДБТ за 6 ч, что практически совпадает с результатами окисления модельного топлива в присутствии свежеприготовленного катализатора. В то же время при повторном исрегенерированного пользовании катализатора, приготовленного в результате нанесения активного компонента полиоксометаллата путем пропитки по влагоемкости – МСМ-41-СоМо, не наблюдается первичной каталитической активности. Снижение каталитических свойств нанесенного катализатора может быть обусловлено вымыванием активного компонента в реакционную среду в ходе реакции окисления, а также при регенерации путем промывки ацетоном.

Для оценки окислительной способности различных сернистых соединений в присутствии катализатора MCM-41–NH₃–СоМо исследовали окисление бензина риформинга, в который в качестве сернистых субстратов вводили дибензилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен и производные дибензотиофена, поддерживая в каждом случае содержание серы в количестве 1000 ppm (табл. 5).

Результаты окисления сераорганических соединений различной природы согласуются с литературными данными, согласно которым активность производных дибензотиофена обусловлена положением алкильных заместителей и связанных с ними стерических затруднений [25]. Активность бензотиофена в реакциях окисления существенно

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ниже, чем у дибензотиофена и обусловлена пониженной электронной плотностью на атоме серы [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование гидропероксида изопропилбензола в качестве инициатора позволяет генерировать активный кислород в реакционной смеси в количестве, достаточном для окисления серы в количестве 1000 ррт. Ввиду высокой стоимости алкилгидропероксидов целесообразным представляется комбинированный подход, сочетающий в себе использование пониженных дозировок инициатора (0.1 мас. %) и катализатора, что позволяет достигать высокой степени обессеривания бензина риформинга, содержащего модельные сераорганические субстраты. Среди исследованных катализаторов наиболее предпочтительными являются катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, нанесенные на модифицированную поверхность мезопористого силиката МСМ-41, в присутствии которого можно достичь до 98% удаления ДБТ за 6 ч. Оптимальными условиями для генерирования активного кислорода и окисления ДБТ являются температура 100°С, продолжительность процесса 4 ч при добавлении 0.1 мас. % инициатора и 1 мас. % катализатора на основе иммобилизированного полиоксометаллата типа Андерсона на аминофункционализированной поверхности МСМ-41.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Есева Екатерина Андреевна, аспирант, младший научный сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7538-9012

Акопян Аргам Виликович, к.х.н, доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6386-0006 Синикова Наталья Александровна, к.х.н., научный сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7196-0082

Анисимов Александр Владимирович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9272-2913

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90330\20.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петрухина Н.Н., Вострикова Ю.В. Некоторые аспекты превращений высокомолекулярных соединений нефтей в процессе окислительного обессеривания. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. С. 3.
- Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В., Есева Е.А., Караханов Э.А. Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 152–156. https://doi.org/10.7868/S0028242117060193
- Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 4. С. 32–40.
- Рахманов Э.В., Акопян А.В., Тараканова А.В., Лесин С.В., Винокуров В.А., Глотов А.П., Мовсесян А.К., Анисимов А.В. Двухстадийное окислительное обессеривание нефтешламсодержащего сырья // Химическая технология. 2016. Т. 17. № 11. С. 31–35.
- 5. Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Лысенко С.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Окисление дибензотиофена с последующей биоконверсией образующегося сульфона // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 6. С. 242–250. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-6-242-250
- Xiaoliang Ma, Anning Z., Chunshan S. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption // Catalysis Today. 2007. V. 123. P. 276–284. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2007.02.036
- 7. Zhou X., Li J., Wang X., Jin K., Ma W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine // Fuel Processing

Technology. 2009. V. 90. P. 317–323. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2008.09.002

- Rao T. V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B.R., Sharma Y.K., Nanoti S. M., Garg M.O. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system // Energy and Fuels. 2007. V. 21. P. 3420–3424. https://doi.org/10.1021/ef700245g
- 9. Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. A Novel Oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes // Energy and Fuels. 2004. V. 18. P. 116–121. https://doi.org/10.1021/ef034001z
- Минаев Б.Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 11. С. 1059–1083.
- Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // Catalysis Reviews-Science and Engineering. 2011. V. 53. № 3. P. 199–255. https://doi.org/10.1080/016149 40.2011.596426
- Guo W., Wang C., Lin P., Lu X. Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system // Appl. Energy. 2011. V. 88. P. 175–179. https:// doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.08.003
- Sundararaman R., Ma X., Song C. Oxidative Desulfurization of Jet and Diesel Fuels Using Hydroperoxide Generated in Situ by Catalytic Air Oxidation // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 5561–5568. https://doi. org/10.1021/ie901812r
- Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки // С.-Петербург: Химиздат. 2005. С. 912.
- Wang C., Liu Z., Gao R., Liu J., An S., Zhang R., Zhao J. Deep oxidative desulfurization of model fuel catalyzed by polyoxometalates anchored on amine-functionalized ceria doped MCM-41 under molecular oxygen // New J. Chem. 2020. https://doi.org/10.1039/C9NJ06271H
- Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts // Cat. Com. 2021. V. 149. P. 106256. https://doi. org/10.1016/j.catcom.2020.106256
- Khenkin A., Neumann R. Desulfurization of Hydrocarbons by electron transfer oxidative polymerization of heteroaromatic sulfides catalyzed by H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ polyoxometalate // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 346–348. https://doi.org/10.1002/ cssc.201000402
- Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous catalysts based on MCM-41 //

Energy and Fuels. 2018. V. 32. № 10. P. 10898–10903. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02583.

- 19. Nomiya K., Takahashi T., Shirai T., Miwa M. Andersontype heteropolyanions of molybdenum(VI) and tungsten(VI) // Polyhedron. 1987. V. 6. № 2. P. 213–218. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80791-3
- Safa M.A., Ma X. Oxidation kinetics of dibenzothiophenes using cumene hydroperoxide as an oxidant over MoO₃/Al₂O₃ catalyst // Fuel. 2016. V. 171. P. 238– 246. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.050
- Петкевич Т.С., Коваленко Н.А., Мицкевич Н.И. Окисление кумола в присутствии иминдиуксусных комплексов кобальта и марганца, закрепленных на силикагеле // Изв. АН БССР. 1986. № 5. С. 20–24.
- Недосенко А.В., Червинский К.А. Окисление изопропилбензола в присутствии смешанных катализаторов // Хим. пром-сть. 1971. № 7. С. 25–26.
- 23. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т.У., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. Окислительное обессеривание дизельной

фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. https://doi.org/10.7868/ S0028242114010110

- 24. Li S., Gao R., Zhang R., Zhao J. Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // Fuel. 2016. V. 184. P. 18–27. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.132
- 25. Yang H., Zhang Q., Zhang J., Yang L., Ma Z., Wang Li, Li H., Bai L., Wei D., Wang W., Chen H. Cellulose nanocrystal shelled with poly(ionic liquid)/ polyoxometalate hybrid as efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. V. 554. P. 572–579. https://doi. org/10.1016/j.jcis.2019.07.036
- Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5273–5279. https://doi.org/10.1039/C6GC01357K