УДК 544.476-478

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОКИСЛЕНИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2021 г. В. С. Горбунов¹, А. А. Брыжин¹, А. Г. Попов¹, И. Г. Тарханова^{1,*}

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

> Поступила в редакцию 15 апреля 2021 г. После доработки 17 сентября 2021 г. Принята к публикации 1 октября 2021 г.

В настоящей работе проведен синтез и сравнительный анализ гетерогенных катализаторов окислительной десульфуризации, представляющих собой иммобилизованные на силикагель композиции на основе цвиттер-ионного соединения 4-(3-этилимидазолий)бутансульфоната и муравьиной, уксусной и серной кислот. В качестве модельных субстратов использовали тиофен, дибензотиофен и метилфенилсульфид. Активность катализаторов коррелирует с силой исходных кислот и количеством активной фазы на поверхности. Кроме модельных реакций, катализаторы использовали при обессеривании прямогонной дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ppm.

Ключевые слова: окисление серосодержащих соединений, пероксид водорода, цвиттер-ионные производные, иммобилизованные катализаторы, десульфуризация нефтяного сырья

DOI: 10.31857/S0028242121060113

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный рост объемов добычи сернистых и высокосернистых нефтей требует разработки новых подходов к решению проблемы десульфуризации нефтяного сырья. Широко используемый процесс гидроочистки углеводородных фракций в ряде случаев может быть заменен безводородными методами, например окислительным обессериванием – процессом, сочетающим окисление сераорганических компонентов топлив с последующим извлечением продуктов их превращения [1]. По сравнению с гидроочисткой этот метод не требует сложного оборудования, а при использовании пероксида водорода в качестве окислителя жидкофазного процесса становится более экологичным и безопасным, поскольку проводится в относительно мягких условиях. Катализаторы данного процесса – неорганические и органические кислоты, а также оксиды и оксометаллаты [2]. Как известно, при сжигании топлива с высоким содержанием тяжелых металлов и металлокомплексов (V, Cu, Ni и т.д.) образуются аэрозоли, относящиеся к одной из самых опасных групп биологических загрязнителей [3]; поэтому, с точки зрения экологической безопасности преимуществом обладают «безметальные» катализаторы. Из них наиболее эффективными, доступными и распространенными являются серная, муравьиная и уксусная кислоты [4]. Однако при использовании таких катализаторов возможна коррозия оборудования, кроме того, частичный переход кислоты в органическую фазу ухудшает характеристики топлива. Поэтому на данный момент актуальна проблема поиска новых активных и стабильных катализаторов, обладающих бренстедовской кислотностью и лишенных недостатков гомогенных систем (трудности разделения продуктов, низкая площадь контакта и т.д.). Предлагаемый нами подход к решению этой задачи – формирование на поверхности минерального носителя (силикагеля) слоя цвиттер-ионного сурфактанта – бетаина с сульфогруппой, способного, с одной стороны, экстрагировать полярные сераорганические соединения из нефтяного сырья или модельного неполярного раствора, с другой стороны, образовывать устойчивые композиции с каталитически активными кислотами. Такие композиции могут возникать как за счет диполь-дипольного, так и за счет ковалентного взаимодействия между полярными группами цвиттер-иона и молекулами кислоты [5]. В частности, в случае серной кислоты может протекать протонирование сульфогруппы цвиттериона с образованием бренстедовской ионной жидкости, обладающей активностью в ряде процессов кислотного катализа [6-10]. Пленка ионной жидкости на поверхности носителя обеспечивает гомогенную среду для протекания реакций, но при этом катализатор макроскопически выглялит как сухое твердое вещество, поэтому его легко отделить от реакционной смеси. Высокая полярность полученных композиций препятствует их переходу в органическую фазу, а добавление водного раствора пероксида водорода уменьшает вязкость поверхностного слоя и способствует протеканию каталитической реакции без диффузионных ограничений. Образование водородных или ковалентных связей между цвиттер-ионным соединением и кислотами уменьшает их коррозионную активность, а также способствует закреплению в поверхностном слое катализатора, что увеличивает стабильность композиций. Важным преимуществом таких систем в перспективе является возможность их применения в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем.

Таким образом, цель работы – формирование гетерогенных катализаторов на основе производных цвиттер-ионного соединения (бетаина) и бренстедовских кислот (серной, муравьиной или уксусной) для окисления сераорганических соединений пероксидом водорода и десульфуризации дизельного топлива, а также сравнительный анализ кислотных свойств, активности и стабильности полученных композиций. В качестве модельных сераорганических субстратов, присутствующих в дизельном топливе, использовали дибензотиофен (ДБТ) и метилфенилсульфид (МФС) [11–12]. Для оценки возможности удаления трудноокисляемых производных серы проведены исследования по окислению тиофена. Помимо повышенной устойчивости к окислению, этот субстрат интересен возможностью образования серной кислоты в качестве од-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

ного из продуктов реакции с пероксидом водорода [13–16]. Кроме модельных смесей, гетерогенные композиции проходили испытания в окислительной десульфуризации дизельного топлива ОАО «Варьеганнефть».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители

Носитель Perlkat – 97-0 Silica Gel фирмы BASF (согласно паспорту, удельная поверхность $S_{yg} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$; эффективный диаметр пор $d_{\Pi} = 10 \text{ нм}$).

Муравьиная (99%-ная), уксусная (99.5%-ная) и серная (98%-ная) кислоты фирмы Acros organic. Изооктан (99.5%), тиофен (99%), дибензотиофен (99%), метилфенилсульфид (99%) – реактивы фирмы Sigma Aldrich.

Диэтиловый эфир (ч. д. а), использовали без дополнительной очистки.

Пероксид водорода (ч.), 50 мас. % – производство фирмы «ПраймКемикалсГрупп».

Бетаин [(4-(3'-этилимидазолий)бутансульфонат] синтезирован по методике, описанной нами ранее в работах [17–18]. ¹Н ЯМР спектр: (400 MHz, Jeol, D₂O) 1.51 (3.0H, t, J = 7.2Hz, NCH₂CH₃), 1.83– 1.72 (2.0H, m, NCH₂CH₂CH₂-CH₂SO₃), 2.11-2.03 (2.0H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 2.93 (2.0H, t, J = 7.1 Hz, NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 4.32–4.24 (4H, m, NCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 7.81 (2.0H, s, NCHNCHCH), 9.03 (1H, s, NCHNCHCH). ¹³C NMR (D₂O) 14.3 (NCH₂CH₃), 23.5 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 29.7 $(NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3),$ 45.7 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃), 51.3 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃, NCH₂CH₃), 51.6 (NCH₂CH₂CH₂CH₂SO₃, NCH₂CH₃), 124.9 (NCHNCHCH), 125.3 (NCHNCHCH), 134.6 (NCHNCHCH). Найдено, %: С 46.46; Н 6.99; N 12.11. С₉H₁₆N₂SO₃. Вычислено, %: С 46.53; Н 6.94; N 12.06.

Синтез катализаторов

Для получения производного бетаина муравьиную кислоту (0.2 мл) и 4-(3'-этилимидазолий)бутансульфонат (1.2 г) смешивали в мольном соотношении 1:1. Синтез проводили при 70°С в течение 24 ч, после чего содержимое трижды промывали диэтиловым эфиром (3×15 мл). Полученную

субстанцию (0.7 г) растворяли в 10 мл воды, затем к раствору добавляли 0.5 г силикагеля и перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Растворитель удаляли в токе воздуха, а гетерогенный катализатор (FA1) сушили при 50°С до постоянной массы. Синтез катализаторов на основе уксусной (AA1) и серной кислот (SA1) проводили аналогично описанному выше, при этом наносили эквимольное количество активной фазы на поверхность всех образцов. Кроме того, были синтезированы катализаторы на основе муравьиной и серной кислот с пониженным содержанием активной фазы на поверхности. Для этого количество наносимой на силикагель фазы уменьшали примерно в 3 и 10 раз. Таким образом были получены образцы АА2 и SA2 (около 15% активной фазы) и АА3 и SA3 (около 5%).

Проведение каталитических экспериментов

Окисление серосодержащих соединений пероксидом водорода проводили следующим образом: модельную смесь в количестве 10 мл (1 мас. % тиофена, дибензотиофена или метилфенилсульфида в изооктане), а также катализатор (0.1 г) и окислитель (30%-ный Н₂О₂, 0.4 мл, мольное соотношение H_2O_2 : S = 8–12 в зависимости от субстрата) помещали в реактор с рубашкой на магнитной мешалке. Содержимое реактора перемешивали при нагревании (60°С), периодически отбирая пробы органической фазы для анализа методом газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл-2000» с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (30 м) и пламенно-ионизационным детектором. В ряде экспериментов использовали метод дробной загрузки окислителя. Для этого пероксид водорода добавляли в реактор в количестве 0.2 мл дважды через 2 ч. Конверсию субстратов определяли по уменьшению их содержания в органической фазе по данным ГЖХ методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали н-нонан или н-додекан. Константы скорости псевдопервого порядка определяли по начальным скоростям конверсии по уравнению

$R_0 = k[S]_0,$

где $[S]_0$ – начальная концентрация субстратов. Применение таких расчетов возможно, поскольку из литературных данных следует, что окисление пероксидом водорода серосодержащих соединений в неполярных средах на гетерогенных катализаторах описывается аналогичным уравнением первого порядка по субстрату [19].

Для проведения экспериментов по определению стабильности катализаторов в последовательных циклах после окончания реакции жидкую фазу сливали, в реактор помещали новую порцию реагентов и испытания проводили аналогичным образом.

В тестировании образцов в процессе очистки дизельной фракции (диапазон кипения: $200-350^{\circ}$ C) с общим содержанием серы 1080 ppm использовали 20 мл топлива, 0.8 мл 30%-ного H₂O₂, 0.04 г катализатора. Реакцию проводили в течение 4 ч при 60°C с однократным или дробным введением пероксида водорода (дважды по 0.4 мл). Далее реакционный раствор промывали дважды диметилформамидом (5 мл) для удаления продуктов окисления серы и анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ASE-2».

Методы анализа катализаторов

Анализ производных бетаина проводили методом ИК-спектроскопии в таблетках с КВг на фурье-ИК-спектрофотометре «Infralum FT-801» в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Структуру бетаина подтверждали при помощи спектроскопии ЯМР на приборе Jeol. Концентрацию кислотных центров в твердых образцах определяли с использованием ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ИК-спектры были получены на приборе Nicolet Protégé 460 с оптическим разрешением 4 см⁻¹ и диапазоном 4000-400 см⁻¹. Образцы в виде дисков (D = 1.6 см, $\rho \sim 10$ мг/см²) активировали в ИКячейке при 150°С (скорость нагрева 7.5°С/мин) в течение 1 ч и давлении 10⁻⁵ topp. Адсорбцию пиридина проводили при 70°С и равновесном давлении пиридина 2 topp в течение 3 ч, после чего десорбировали избыток пиридина при той же температуре в течение 15 мин. Концентрацию боенстедовских (БКЦ) определяли по интенсивности полосы адсорбированного пиридина 1547 см⁻¹, в расчетах использовали коэффициент экстинкции из работы [20].

Элементный анализ органической фазы катализаторов проводили на автоматическом CHN-анализаторе CE1106. Для исследования поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовали электронный микроскоп JEOL JSM – 6000 NeoScope 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).

Адсорбционные измерения проведены на автоматическом сорбтомере ASAP 20000N Micromeritics. Перед измерением образцы вакуумировали при 120°C в течение 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика полученных производных бетаина и катализаторов на его основе

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходного бетаина и его производных на основе трех кислот в области 1800-800 см⁻¹. Следует отметить, что во всех спектрах, зарегистрированных в более широком диапазоне, наблюдаются пики в областях 3200-2800 см⁻¹, относящиеся к С-Н-валентным колебаниям в ароматическом гетероцикле и алкильных заместителях. В ИК-спектрах производных бетаина и органических кислот при 1720 см⁻¹ наблюдается пик, который можно отнести к валентным колебаниям карбонильной группы. Интенсивная полоса наблюдается у всех трех синтезированных ионных жидкостей, а также в исходном бетаине в области 1600-1500 см⁻¹. Она соответствует валентным колебаниям в имидазолиевом кольце. Пик в интервале 1173–1165 см⁻¹ во всех представленных спектрах может относиться как к С-С- и С-N-деформационным колебаниям в гетероциклических соединениях, так и к валентным колебаниям S-O и S=О сульфогруппы (1160–1170 и 1350–1380 см⁻¹).

При анализе спектров бетаина и его производных видно, что в процессе синтеза происходит протонирование сульфогруппы всеми кислотами, о чем свидетельствует появление пика при 880 см⁻¹, который относится к колебаниям связи S–OH-группы SO₃H в сульфокислотах [21]. Эта полоса наиболее интенсивная в спектре катализатора на основе серной кислоты. В спектрах производных органических кислот указанная полоса

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

онности 1000 1600 1400 1200 1000 800 Волновое число, см⁻¹

Рис. 1. ИК-спектры производных серной (*1*), уксусной (*2*), муравьиной (*3*) кислот в сравнении с бетаином (*4*).



Рис. 2. Схема синтеза производных бетаина.

проявляется как компонента широкой полосы в области 820–890 см⁻¹, поскольку накладывается на полосы деформационных колебаний карбоксильной группы в протонированной и депротонированной формах [22]. В спектре производного серной кислоты кроме пика при 880 см⁻¹ наблюдается широкая полоса при 900–950 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям сульфат- и гидросульфат-анионов в серной кислоте [23].

Таким образом, реакцию взаимодействия бетаина с кислотами можно описать схемой, представленной на рис. 2.

В этой обратимой реакции в случае серной кислоты равновесие смещается вправо, поскольку pK_a серной кислоты существенно ниже, чем у протонированной сульфогруппы бетаина [24]. Согласно данным указанной работы, pK_a таких групп у бетаинов с гетероатомными заместителями лежит в интервале от -2 до 2, при этом pK_{a1} серной кислоты равно -3. С другой стороны, эта величина для муравьиной и уксусной кислот составляет 3.75 и



Рис. 3. ИК-спектры катализаторов: *I* – AA1; *Z* – FA1; *3* – SA1.

4.75 соответственно [25]. Таким образом, в случае муравьиной, и тем более уксусной кислоты, равновесие приведенной реакции должно быть смещено влево. Это соответствует изменению относительной интенсивности полосы при 880 см⁻¹ в спектрах на рис. 1.

О том, что производные органических кислот представляют собой по преимуществу смеси, а не индивидуальные бренстедовские ионные жидкости, свидетельствуют данные ИК-спектроскопических исследований нанесенных катализаторов.

Широкая полоса в области 1470–1440 см⁻¹ относится к колебаниям имидазольного кольца, однако в образцах FA1, AA1 на ее фоне появляется дополнительный максимум при 1453 см⁻¹, относящийся к колебаниям карбонильной группы в карбоксилатанионе. После вакуумирования образцов при 150°С – необходимой процедуре при ИК-исследовании поверхности – этот максимум исчезает, что связано с разрушением композиции и испарением кислот. В случае образца SA1 дополнительное поглощение при 1453 см⁻¹ не наблюдалось [26].

В спектре образца AA1 присутствует сильная полоса при 1650 см⁻¹ и слабая – при 1720 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы. В образце FA1 также присутствуют указанные полосы, однако менее интенсивные, что связано, возможно, с частичным испарением му-



Рис. 4. Кривые адсорбции (*1*) и десорбции (*2*) азота на FA2.

равьиной кислоты в ходе пробоподготовки. Указанные полосы отсутствуют в спектре образца SA1.

В спектрах нанесенных композиций сохраняются полосы поглощения в области 1800–1200 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связей в имидазольном кольце и карбонильной группы в карбоксилатанионе в образцах на основе органических кислот (рис. 3).

Анализ спектров каталитических композиций, полученных по методу ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, указывает на бренстедовский характер кислотных центров, о чем свидетельствует положение полосы при 1545 см⁻¹.

На рис. 4 приведена типичная адсорбционная кривая (катализатор FA2). Петля гистерезиса свидетельствует о наличии в материале мезопор.

Величины среднего диаметра пор и их удельного объема, определенные с помощью метода ВЈН, а также удельной поверхности по БЭТ, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, нанесение большого количества активной фазы приводит к значительному уменьшению удельной площади поверхности и объема пор, что связано с их заполнением и частичной блокировкой.

Текстура поверхности катализаторов, содержащих максимальное количество активной фазы, представлена на рис. 5. Из микрофотографий видно, что покрытия – сплошные и плотные, что хорошо согласуется с данными адсорбционных измерений.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

(Эбразец	$S_{ m BET}$, м ² /г	<i>D</i> _р , нм	$V_{\rm p},$ см ³ /г	N/S, мас. %
SiO ₂		300	10	0.750	_
FA	1	13	13	0.011	5.8/6.6
	2	278	8.9	0.620	2.75/3.0
	3	288	9.3	0.710	0.36/0.32
AA	1	11	9	0.047	5.4/6.1
SA	1	7	8	0.028	4.3/10.3
	2	235	9.7	0.600	1.55/5.86
	3	272	9	0.660	0.36/0.98

Таблица 1. Результаты элементного анализа и текстурные характеристики катализаторов

На рис. 6 приведены данные анализа СЭМ-ЭДА для катализатора FA2 с промежуточным содержанием активной фазы на поверхности.

Видно, что и в случае промежуточного содержания активной фазы на поверхности она распределена достаточно равномерно, при этом области локации элементов (S и N) совпадают.

Каталитические свойства гетерогенных композиций

На рис. 7 представлены зависимости конверсии модельных субстратов от времени на катализаторах с высоким содержанием активной фазы. Видно, что максимальной активностью в случае гетероциклических субстратов обладает катализатор SA1; для МФС это различие менее заметно и на



Рис. 5. СЭМ-микрофотографии образцов катализаторов с высоким содержанием активной фазы (а, в, г) и распределение серы (б) на поверхности катализатора FA1 по данным СЭМ-ЭДА.

ГОРБУНОВ и др.



Рис. 6. Микрофотография (а) и распределение серы (б) и азота (в) на поверхности образца катализатора FA2 по данным СЭМ-ЭДА.



Рис. 7. Конверсия метилфенилсульфида (а), дибензотиофена (б) и тиофена (в) от времени на катализаторах: (*1*) SA1, (2) FA1, (3) AA1. Условия реакции: температура – 60°С, 10 мл раствора субстрат/изооктан + 0.4 мл H₂O₂.

всех трех катализаторах конверсия достигла 100% за 40 мин. Активность катализатора AA1 в окислении тиофена оказалась достаточно низкой, поэтому дальнейшие исследования образцов на основе уксусной кислоты не проводили. Из этих данных следует, что активность катализаторов коррелирует с силой кислот, из которых они были получены.

Для повышения эффективности использования окислителя мы применили известный прием по его дробной загрузке [27–29]. Этот эффект обусловлен тем, что при изменении концентрации порядок реакции разложения пероксида водорода меняется, а порядок по окислителю в целевой реакции остается неизменным. Как следует из анализа данных (рис. 8), это позволило существенно повысить конверсию тиофена и достичь 100%-ного превращения ДБТ на катализаторе SA1.

Данные о влиянии концентрации активной фазы на поверхности на начальную скорость окисления приведены в табл. 2. Видно, что в наибольшей степени это влияние заметно при окислении МФС, в меньшей степени – для ДБТ, а для тиофена изменение количества активной фазы на поверхности почти не влияет на начальную скорость превращения субстрата. При этом его суммарная конверсия за 4 ч растет: так, для катализаторов серии SA она равна 17, 33 и 39 % соответственно.

Такая закономерность связана, видимо, с особенностями диффузии гетероциклических субстратов в слое ионной жидкости на поверхности. По-видимому, при окислении тиофена на первом этапе существенный вклад в степень его удаления вносит адсорбция, поэтому наблюдаемая константа на катализаторах с низкой удельной поверхностью невелика. Похожий эффект мы наблюдали при измерении кислотности полученных образцов методом адсорбции пиридина – в этом случае количество адсорбата непрерывно увеличивалось по

864



Рис. 8. Влияние однократной (1) и дробной (2) загрузки H₂O₂ на конверсию дибензотиофена (а) и тиофена (б) на различных катализаторах. Условия реакции: температура – 60°С, 10 мл раствора субстрат/изооктан + 0.4 мл H₂O₂.

мере повышения давления пиридина и равновесие достигалось лишь через 3 ч. В результате удалось достаточно надежно определить бренстедовскую кислотность для образцов серии SA1, SA2, SA3 – она равна 94, 216 и 747 мкм/г соответственно. Для катализаторов на основе органических кислот необходимая предобработка образцов приводила к их разложению, поэтому надежных результатов получить не удалось.

Для катализаторов с высоким содержанием ионных жидкостей проведены исследования стабильности в пяти последовательных циклах окисления МФС и ДБТ. В случае с МФС все три катализатора позволяют получить сто процентную конверсию во всех циклах. Данные по конверсии ДБТ представлены в табл. 3: видно, что все три композиции стабильны в пяти последовательных циклах, однако, наиболее эффективен катализатор SA1. В табл. 4 приведены данные по использованию катализаторов для десульфуризации дизельной фракции.

Как видно из табл. 4, содержания серы менее 10 ppm, как требуют современные экологические стандарты, удается достичь при дробной загрузке окислителя практически на всех катализаторах, при этом катализаторы серии SA оказались гораздо эффективнее при однократной загрузке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследований получена серия катализаторов, представляющих собой производные муравьиной, уксусной и серной кислот и бетаина – 4-(3'-этилимидазолий)бутансульфоната, иммобилизованных на силикагеле. Достоинство таких каталитических систем – отсутствие пере-

Катализатор	Метилфенилсульфид	Дибензотиофен	Тиофен
FA1	1.80	0.35	0.11
FA2	0.60	0.30	0.13
FA3	0.23	0.22	0.10
SA1	2.30	0.40	0.16
SA2	0.60	0.32	0.17
SA3	0.30	0.24	0.15

Таблица 2. Константы скорости окисления псевдопервого порядка (q^{-1}) для различных катализаторов и субстратов. Условия реакции: температура – 60°С, 10 мл раствора субстрат/изооктан + 0.4 мл H₂O₂

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

ГОРБУНОВ и др.

Катализатор	1 цикл, %	2 цикл, %	3 цикл, %	4 цикл, %	5 цикл, %
FA1	69	71	70	68	66
AA1	61	67	68	68	64
SA1	88	86	87	86	85

Таблица 3. Конверсия ДБТ на катализаторах FA1, AA1 и SA1 в пяти последовательных циклах окисления пероксидом водорода. Условия реакции: температура – 60°С, 10 мл раствора ДБТ/изооктан + 0.4 мл H₂O₂

Таблица 4. Остаточное содержание серы (ppm) в дизельной фракции после окислительной десульфуризации на разных катализаторах при однократной и дробной загрузке H₂O₂. Условия реакции: 20 мл топлива + 0.1 г катализатора + 0.4 мл H₂O₂, время реакции – 4 ч

Катализатор		Однократная загрузка H ₂ O ₂	Дробная загрузка H ₂ O ₂
FA	1	78	<10
	2	169	24
AA	1	80	<10
SA	1	16	<10
	2	20	<10

ходных металлов, а также нахождение каталитически активных кислотных центров бренстедовской природы в поверхностном слое в связанной форме, что препятствует переходу кислоты в раствор и делает композиции менее коррозионно-активными по сравнению с исходными органическими и минеральной кислотами. Использование производных имидазолия, обладающих, как известно, термической и химической устойчивостью, а также высокая полярность образующихся производных, обеспечивает стабильность полученных композиций в нескольких последовательных циклах каталитических реакций, протекающих в углеводородной среде в присутствии сильного окислителя. Бренстедовские группы в катализаторе и/или адсорбенте повышают его электрофильные характеристики, что особенно важно при взаимодействии с производными серы, обладающих высокой нуклеофильностью: как следствие, степень удаления субстратов коррелирует с силой исходных кислот и количеством активной фазы на поверхности. Гетерогенные композиции, приготовленные на основе выбранных кислот и содержащие 15 и более мас. % органической фазы, позволяют провести десульфуризацию дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ррт.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунов Владислав Сергеевич, аспирант ORCID https://orcid.org/0000-0003-2808-6494

Брыжин Александр Александрович, аспирант ORCID https://orcid.org/0000-0003-0700-9895

Попов Андрей Геннадьевич старший научный сотрудник, к.х.н. ORCID https://orcid.org/0000-0002-6900-8516

Тарханова Ирина Геннадиевна ведущий научный сотрудник, д.х.н. ORCID https://orcid.org/0000-0002-6347-7346

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W.* A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // J.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Materials Chemistry A. 2020. P. 2246–2285. https://doi. org/10.1039/C9TA12555H

- 2. *Hossain M., Park H., Choi H.* A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // J. Catalysts. 2019. № 9. P. 229–241. https://doi. org/10.3390/catal9030229
- Cimbolakova I., Uher I., Veszelits Laktičová K., Vargová M., Kimáková T., Papajová I. Heavy metals and the environment. In: ntal Factors Affecting. Human Health, Intech. Open book. P. 1–30. https://doi.org/10.5772/ intechopen.86876
- Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L, Lamonier C., Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content // J. Catalysts. 2018. № 8. P. 344–352. https://doi.org/10.3390/catal8090344
- Amarasekara A.S. Acidic ionic liquids // Chemical reviews. 2016. V. 116. № 10. P. 6133–6183. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev5b00763
- Vafaeezadeh M., Alinezhad H. Brønsted acidic ionic liquids: green catalysts for essential organic reactions // J. Mol. Liq. 2016. № 218. P. 95–105. https://doi. org/10.1016/j.molliq.2016.02.017
- Sun W., Zheng W., Cao P., Zhao L. Probing interfacial behaviors of Brønsted acidic ionic liquids improved isobutane alkylation with C₄ olefin catalyzed by sulfuric acid // J. Chem. Eng. 2019. V. 377. P. 119744. https://doi. org/10.1016/j.cej.2018.08.130
- Senapak W., Saeeng R., Jaratjaroonphong J., Promarak V., Sirion U. Metal-free selective synthesis of 2-substituted benzimidazoles catalyzed by Brönsted acidic ionic liquid: Convenient access to one-pot synthesis of Nalkylated 1,2-disubstituted benzimidazoles // Tetrahedron. 2019. V. 75. P. 3543–3552. https://doi. org/10.1016/j.tet.2019.05.014
- Arian F., Keshavarz M., Sanaeishoar H., Hasanzadeh N. Novel sultone based Brønsted acidic ionic liquids with perchlorate counter-anion for one-pot synthesis of 2H-indazolo[2,1-b]phthalazine-triones // J. Mol. Struct. 2020. V. 1229. P. 129599. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129599
- Khiratkar A.G., Balinge K.R., Patle D.S., Krishnamurthy M., Cheralathan K.K., Bhagat P.R. Transesterification of castor oil using benzimidazolium based Brønsted acid ionic liquid catalyst // Fuel. 2018. V. 231. P. 458–467. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.127
- Hua R., Li Y., Liu W., Zheng J., Wei H., Wang J., Lu X., Kong H., Xu G., Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1019. № 1–2. P. 101–109. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.08.048
- 12. Zhu X., Liu M., Liu Z., Li Y., Tian S. Direct and rapid quantitative analysis of alkyldibenzothiophenes in deeply

hydrodesulfurized diesel fuel by gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 9. P. 9125–9131. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.7b01289

- Zhang B., Jiang Z., Li J., Zhang Y., Lin F., Liu Y., Li C. Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation for ultra-deep desulfurization of fuels // J. Catal. 2012. V. 287. P. 5–12. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2011.11.003
- Chen L., Li F. Oxidation of thiophene over modified alumina catalyst under mild conditions // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 6. P. 3443–3445. https://doi.org/10.1021/ ef1002205
- *Zhao D., Sun Z., Li F, Liu R., Shan H.* Oxidative desulfurization of thiophene catalyzed by (C₄H₉)₄NBr₂C₆H₁₁NO coordinated ionic liquid // Energy & Fuels. 2008. V. 22. № 5. P. 3065–3069. https://doi.org/10.1021/ef800162w
- Nemeth L., Bare S.R., Rathbun W., Gatter M., Low J. Oxidative desulfurization of sulfur compounds: Oxidation of thiophene and derivatives with hydrogen peroxide using Ti-Beta catalyst // Studies in surface science and catalysis. 2008. V. 174. P. 1017–1020. https://doi. org/10.1016/S0167-2991(08)80062-6
- Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // Surf. and Coatings Technol. 2019. V. 362. P. 132–140. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101
- Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. Titanium-supported W-containing PEO layers enriched with Mn or Zn in oxidative desulfurization and the zwitterionic liquid effect // Surf. and Coatings Technol. 2020. V. 393. P. 125746. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125746
- Konga L., Lia G., Wang X. Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H₂O₂ under mild conditions // Catalysis Letters. 2004. V. 92b. № 3. P. 163–167. https://doi.org/10.1023/B:-CATL.0000014340.08449.d0
- Tamura M., Shimizu K.I., Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 433. P. 135–145. https://doi. org/10.1016/j.apcata.2012.05.008
- Langer R., Phys J. FT-IR investigation of polarizable, strong hydrogen bonds in sulfonic acid-sulfoxide, phosphine oxide, and arsine oxide complexes in the middle and far-infrared region // Chem. 1995. V. 99. P. 12214– 12219. https://doi.org/10.1021/j100032a025
- 22. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ 2012. Т. 6. 54 с.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

- Karen L. Nash, K. Sully J., Andrew B.H. Observations on the interpretation and analysis of sulfuric acid hydrate infrared spectra // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 41. P. 9422–9426. https://doi.org/10.1021/jp0114541
- Dong S.Y., Li Y., Song L., Zhi J. Synthesis, characterization and performance of unsaturated long-chain carboxybetain and hydroxy sulfobetain // J. of Surfactants and Detergents. 2013. V. 16. № 4. P. 523–529. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1441-9
- Cardellini F., Germani R., Cardinali G., Corte L., Roscini L., Spreti N., Tiecco M. Room tempreture deep eutectic solvents of (1S)-(+)-10-camphorsulfonic acid and sulfobetaines: hydrogen bond-based mixtures with low ionicity and structure-decendent toxicity // RSC Adv. 2015. V. 5. № 40. P. 31772–31786. https://doi.org/10.1039/C5RA03932K
- Пономарева А.М., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: «Иван Федоров», 2003. 127 с.

- Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. Brønsted acidic SILP-based catalysts with H₃PMo₁₂O₄₀ or H₃PW₁₂O₄₀ in the oxidative desulfurization of fuels // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 257. P. 117938. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938
- Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // Surf. and Coatings Technol. 2019.V. 362. P. 132–140. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101
- Bi Y.L., Zhou M.J., Hu H.Y., Wei C.P., Li W.X., Zhen K.J. Oxidation of long chain primary alcohols to acids over the quaternary ammonium peroxotungstophosphate catalyst system // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 73–82. https://doi.org/10.1023/A:1010532514454