

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ОКИСЛЕНИИ МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ

© А. В. Акопян, Е. А. Есева, П. Д. Поликарпова,
Т. М. Байгильдиев, И. А. Родин, А. В. Анисимов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: arvchem@yandex.ru

Поступила в Редакцию 8 октября 2018 г.

После доработки 14 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

Синтезированы ионные жидкости на основе 1-метилимидазола, содержащие бренстедовские кислотные центры в катионе, а также атом переходного металла в анионе. Синтезированные полифункциональные ионные жидкости являются эффективными катализаторами процесса окислительного обессеривания. Подобраны условия для достижения 100%-ной конверсии метилфенилсульфида в мягких условиях в присутствии полученных катализаторов — ионных жидкостей [ионная жидкость — 3-(карбоксиметил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий молибдат, S:Mo = 24:1 (мол.), 2 ч, 40°C, H₂O₂:S = 12:1 (мол.)].

Ключевые слова: ионные жидкости; окислительное обессеривание; 1-метилимидазол; пероксокомплексы; молибден; пероксид водорода

DOI: 10.1134/S0044461819040145

В связи с введением жестких экологических требований к топливам увеличивается потребность в поиске новых решений по очистке нефтяных фракций от сернистых соединений [1, 2]. Наиболее распространенный метод обессеривания — гидроочистка требует высоких капитальных и энергетических затрат при его внедрении, а рост содержания серы в углеводородном сырье ведет к ужесточению условий проведения этого процесса, что требует совершенствования имеющихся катализаторов и увеличения размеров реакторов [3]. В связи с удорожанием процесса гидроочистки все более широкое распространение получают безводородные методы обессеривания, наиболее перспективным из которых является окислительное обессеривание [4, 5]. Метод основан на окислении сераорганических соединений с последующим их извлечением полярным растворителем или адсорбентом из углеводородной среды [6]. Одно из основных преимуществ окислительного обессеривания — мягкие условия проведения окисления (температуры до 80°C и атмосферное давление). В качестве окислителя перспективно использование пероксида

водорода как экологически безопасного растворителя, продуктом его восстановления является вода.

Наиболее распространенные каталитические системы для окислительного обессеривания содержат в своем составе соединения переходных металлов, таких как молибден, вольфрам или ванадий, способных образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода или алкилпероксидов [4–9]. Однако использование таких систем сопряжено с фазовыми ограничениями, поскольку сернистые соединения находятся в органической фазе, а катализатор и окислитель — в водной. Уменьшить это ограничение позволяет использование ионных жидкостей (ИЖ), которые могут выступать как межфазные переносчики в процессе окисления [10–12].

В литературе широко описано применение бренстедовских кислот в качестве катализаторов окисления сернистых соединений (неорганические — серная, фосфорная кислоты, органические — муравьиная, уксусная, трифторуксусная и т. д.) [13–15]. Известны примеры использования ионных жидкостей с бренстедовскими кислотными центра-

ми в качестве катализаторов окисления сернистых соединений [16–18], однако такие системы уступают по эффективности катализаторам на основе солей молибдена или вольфрама [19–21]. В данной работе были использованы полифункциональные ионные жидкости, состоящие из катиона имидазолия с карбоксильной группой и аниона, содержащего молибден, вольфрам или ванадий. Важным преимуществом такого подхода является сочетание в одном катализаторе высокой каталитической активности, присущей соединениям переходных металлов и кислотам, с функциями межфазного переносчика.

Экспериментальная часть

Для синтеза ионных жидкостей использовали хлоруксусную кислоту (97.6%, РусХим), этиловый спирт (96%), 1-метилимидазол (99%, Lanster), серную кислоту (95%, Компонент-Реактив), соляную кислоту (37%, Сигма-Тэк).

Модельная смесь состояла из метилфенилсульфида (MeSPh, 99%, Acros Organics), растворенного в додекане (99%, Sigma-Aldrich). Исходное содержание общей серы в смеси — 1000 ppm. Аналогично готовили смеси дибензилсульфида (Bn₂S, 98%, Sigma-Aldrich), бензотиофена (БТ, 98%, Sigma-Aldrich) и дибензотиофена (ДБТ, 98%, Sigma-Aldrich).

Для синтеза окислительно-каталитических смесей использовали: молибдат натрия (Na₂MoO₄·2H₂O, 99%, Sigma-Aldrich), вольфрамат натрия (Na₂WO₄·×2H₂O, 99%, Sigma-Aldrich), ванадат натрия (NaVO₃, 99%, Sigma-Aldrich), пероксид водорода (H₂O₂, 50%, Prime Chemicals Group), *трет*-бутилгидропероксид (*t*-BuOOH, 70%, ABCR), три(пентафтороэтил)трифторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (99%, Merck).

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Varian-XR-400 с рабочей частотой 400 МГц. Использовали 2%-ные растворы образцов в дейтерированной воде или дейтерированном диметилсульфоксиде. Химические сдвиги приведены в миллионных долях по шкале относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта.

Строение полученных соединений подтверждали методами спектроскопии ЯМР ¹H, масс-спектрометрии ESI-MS, а также методом элементного анализа. Спектры ESI-MS были зарегистрированы на жидкостном хроматографе Dionex Ultimate 3000 с tandemным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором AB Sciex 3200 Qtrap при ионизации пробы электрораспылением (ESI) в режиме регистрации положительных ионов. В качестве подвижной фазы использовали смесь 0.1% муравьиной кислоты в

воде и ацетонитрил. Образец вводили при помощи автосемплера через соединитель нулевого объема напрямую в масс-спектрометр. Скорость потока подвижной фазы 0.3 мл·мин⁻¹. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме сканирования в интервале *m/z* 80–500 Да. Масс-спектры ионов-продуктов получали в интервале 50–143 Да. Пробы готовили в деионизированной воде, массовая доля вещества 2%.

Исследование элементного состава проводили методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) с использованием рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, New Wave).

Пробоподготовку проводили по следующей методике: порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты и накрывали лавсановой пленкой, которую прижимали оправой в виде кольца к кювете. Жидкие пробы помещали в кювету, накрывали лавсановой пленкой и прижимали ее оправой.

Состав продуктов реакции и контроль чистоты исходных веществ осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл-2000М с пламенно-ионизационным детектором, колонка — Zebron, *L* = 30 м, *d* = 0.32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100 до 250°C. Хроматограммы записывали и анализировали на компьютере с использованием программы Хроматэк Аналитик 1.5.

Условия проведения анализа реакционной смеси до и после окисления:

- газ-носитель — азот (*p* = 200 кПа), объемная скорость потока 30 мл·мин⁻¹;
- начальная температура колонки 100°C;
- температура инжектора 150°C;
- температура детектора 250°C;
- скорость нагрева колонки 20 град·мин⁻¹.

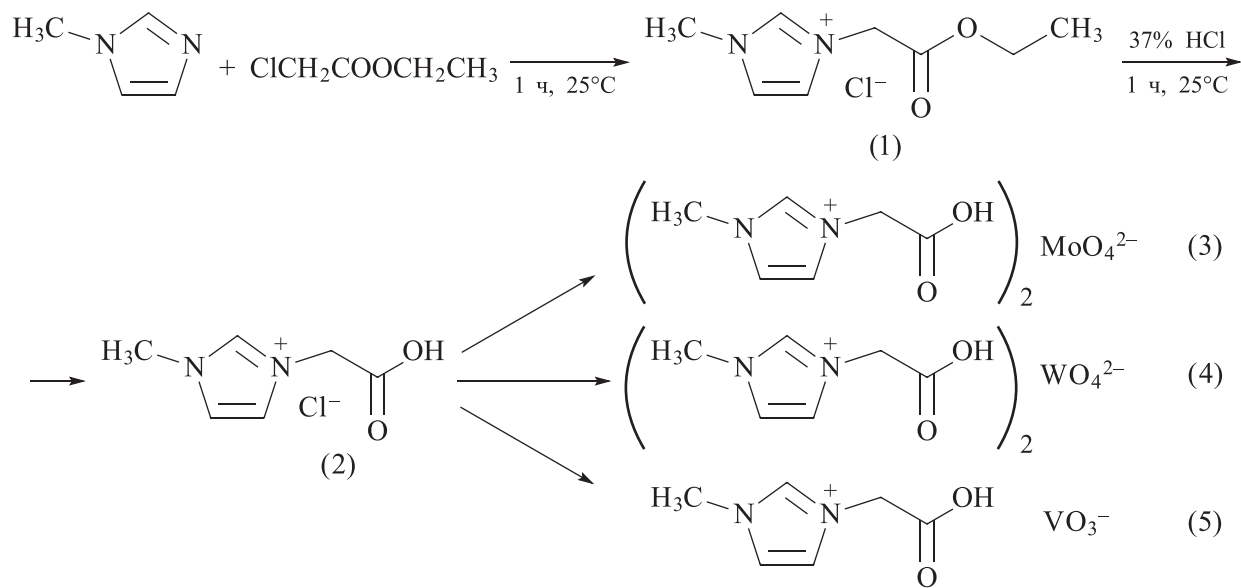
Синтез ионных жидкостей. Ионные жидкости (3)–(5), используемые в данной работе в качестве катализаторов окисления сернистых соединений, были синтезированы на схеме 1.

Синтез 3-(2-этокси-2-оксоэтил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий хлорида (ИЖ-1). Реакцию кватернизации проводили по методике [22]. Продукт анализировали методами ЯМР и ESI-MS. Спектр ЯМР ¹H (DMSO, 400 МГц), δ: 1.20–1.23 м (3H), 3.85–3.92 с (3H), 4.15–4.20 м (2H), 5.38 с (2H), 7.82–7.84 м (2H), 9.41 с (1H). ESI-MS: *m/z* = 169.

Синтез 3-(карбоксиметил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий хлорида (ИЖ-2). Продукт реакции кватернизации подвергали гидролизу в присутствии избытка

Схема 1

Схема синтеза ионных жидкостей, содержащих брэнстедовские кислотные центры в катионе и атом переходного металла в анионе



37%-ного водного раствора соляной кислоты [22]. Продукт анализировали методами ЯМР и ESI-MS. Спектр ЯМР ^1H (DMSO, 400 МГц); δ : 3.90 с (3H), 5.16 с (2H), 7.74–7.76 д (2H), 9.26 с (1H). ESI-MS: $m/z = 141$.

Реакции обмена 3-(карбоксиметил)-1-метил-1H-имидазол-3-ий хлорида (ИЖ-2) с солями переходных металлов с получением ИЖ-3–ИЖ-5. ИЖ-2 (0.5 г) растворяли в 5 мл дистиллированной воды, полученный раствор добавляли по каплям к 10 мл водного раствора молибдата натрия (количество молибдата натрия рассчитывали исходя из мольного соотношения ИЖ-2:молибдат натрия, равного 2:1). Образовавшийся осадок белого цвета отделяли, промывали водой до полного удаления хлорида натрия, наличие которого проверяли качественной реакцией на хлорид-ионы с использованием нитрата серебра, и сушили при комнатной температуре в течение 1 сут. Аналогично проводили анионный обмен с вольфраматом и ванадатом натрия (в случае с ванадатом натрия мольное соотношение ИЖ-2:ванадат натрия было равно 1:1). Синтезированные соединения анализировали методами РСФА (см. таблицу) и ESI-MS. По данным ESI-MS: $m/z = 141$.

Приготовление каталитической окислительной смеси. К 0.2–0.8 мл 50%-ного раствора пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида добавляли при постоянном перемешивании 0.015–0.035 г ионной жидкости (ИЖ-2–ИЖ-5). Перемешивание

продолжали в течение 5 мин до полного растворения ионной жидкости.

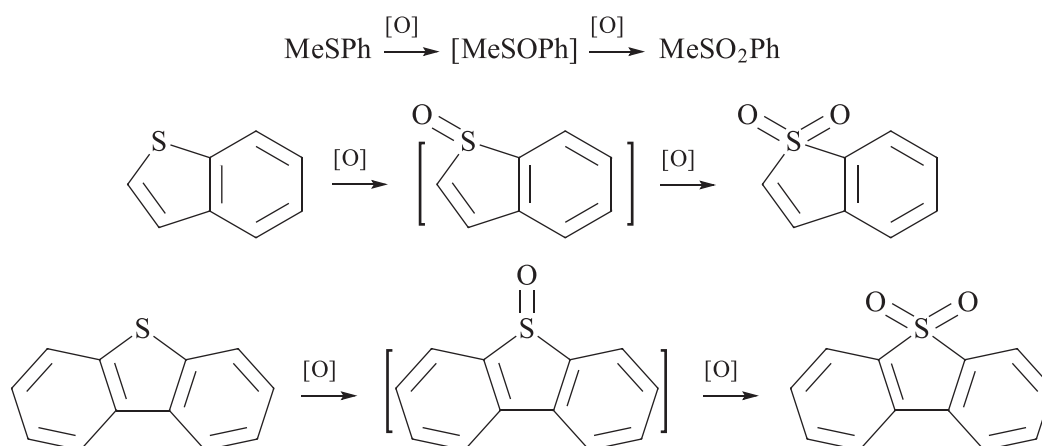
Окисление модельных смесей сераорганических соединений. Реакцию окисления модельных смесей (схема 2) проводили следующим образом: к 5 мл раствора сераорганического соединения, содержащего 1000 ppm общей серы, добавляли 0.02–0.08 мл каталитической окислительной смеси, состоящей из пероксида водорода или *трет*-бутилгидропероксида и ионной жидкости (ИЖ-2–ИЖ-5) в мольном соотношении металл:пероксид водорода от 1:600 до 1:48. Реакцию проводили при постоянном перемешивании при 20–80°C в течение 0.5–6 ч. Состав реакционной смеси по окончании реакции анализировали методом газовой хроматографии. Продуктами окисления в каждом случае являются соответствующие сульфоны.

Содержание металлов в синтезированных ионных жидкостях по данным элементного анализа

Ионная жидкость	Металл	Количество металла, мас%	
		рассчитанное	фактическое
ИЖ-3	Молибден	21.4	20.5
ИЖ-4	Вольфрам	34.1	34.7
ИЖ-5	Ванадий	13.0	12.6

Схема 2

Реакции окисления серосодержащих соединений



Обсуждение результатов

Для сравнения эффективности полученных катализаторов в идентичных условиях были проведены реакции в присутствии каталитической системы, содержащей молибдат натрия и модельную ионную жидкость — три(пентафтороэтил)трифторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (IL), а также полученных ионных жидкостей с различными анионами (ИЖ-2–ИЖ-5, схема 1). Смесь молибдата натрия и модельной ионной жидкости использовали для оценки влияния брэнстедовских кислотных центров, содержащихся в синтезированных катализаторах (ИЖ-2–ИЖ-5), на конверсию метилфенилсульфида (MeSPh).

Как видно из рис. 1, наиболее эффективным катализатором является синтезированная в данной работе ионная жидкость, содержащая в составе аниона атом молибдена (ИЖ-3). Ионные жидкости с молибденом и вольфрамом проявляют высокую активность, поскольку данные металлы образуют в присутствии пероксида водорода или алкилпероксидов активные пероксокомплексы. Из полученных данных можно сделать вывод, что синтезированные катализаторы являются более эффективными по сравнению с чистым молибдатом натрия и смесью молибдата натрия с ионной жидкостью (IL), что свидетельствует об участии катионной части, содержащей карбоксильную группу, в процессе окисления.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования полифункциональных ионных жидкостей, содержащих в своем составе как кислотный центр, так и атом переходного металла. Такой подход позволяет улучшить результаты по сравнению с использованием ИЖ, не содержащих брэнстедовских кислотных центров. При этом

важно отметить, что ИЖ, содержащая кислотную функциональную группу, но в состав которой не входит металл, проявляет каталитическую активность, обусловленную образованием надкислоты в условиях окисления, что характерно для пероксидного окисления серосодержащих соединений в присутствии кислот [1].

Изучение влияния температуры окисления на конверсию метилфенилсульфида проводили в присутствии ИЖ-3, содержащей в анионе атом мо-

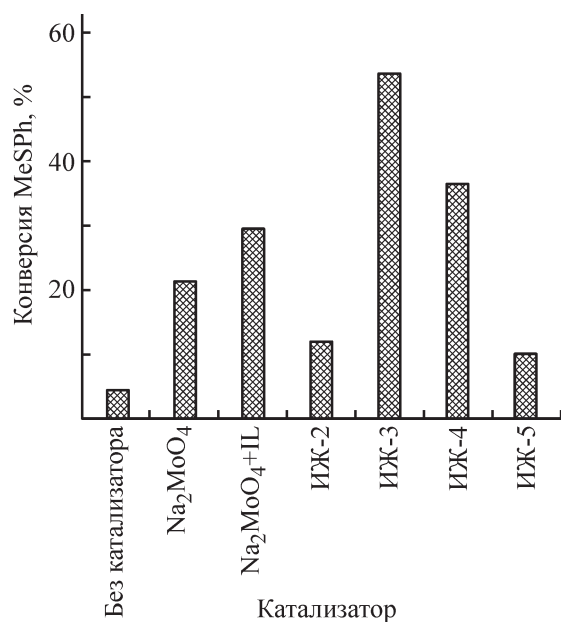


Рис. 1. Влияние катализатора на конверсию метилфенилсульфида [$\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ (мол.), $\text{S}:\text{металл} = 24:1$ (мол.), 2 ч, 40°C].

IL — три(пентафтороэтил)трифторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия.

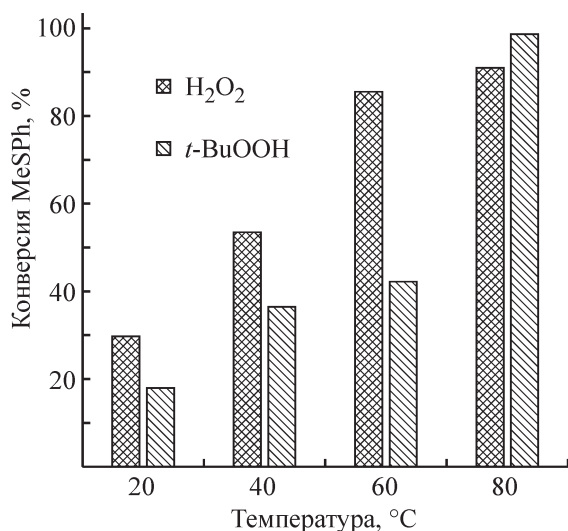


Рис. 2. Влияние температуры на конверсию метилфенилсульфида [окислитель:общая сера = 6:1 (мол.), катализатор — ИЖ-3, S:Mo = 24:1 (мол.), 2 ч, 40°C].

либдена (рис. 2). В качестве окислителей были выбраны пероксид водорода и *трет*-бутилгидропероксид в мольном соотношении окислитель:общая сера 6:1. Как видно из рис. 2, пероксид водорода является более эффективным окислителем по сравнению с *трет*-бутилгидропероксидом, оптимальная температура окисления составляет 60°C для пероксида водорода и 80°C — для *трет*-бутилгидропероксида.

Исследование влияния продолжительности окисления на конверсию метилфенилсульфида проводили в присутствии пероксида водорода и ионной жидко-

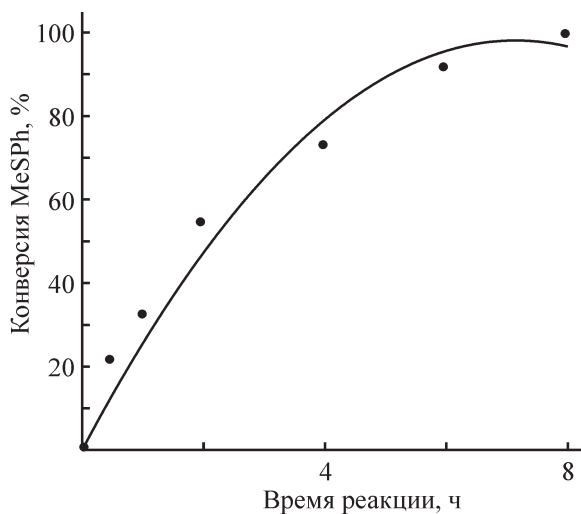


Рис. 3. Влияние времени окисления на конверсию метилфенилсульфида [H₂O₂:S = 6:1 (мол.), катализатор — ИЖ-3, S:Mo = 24:1 (мол.), 40°C].

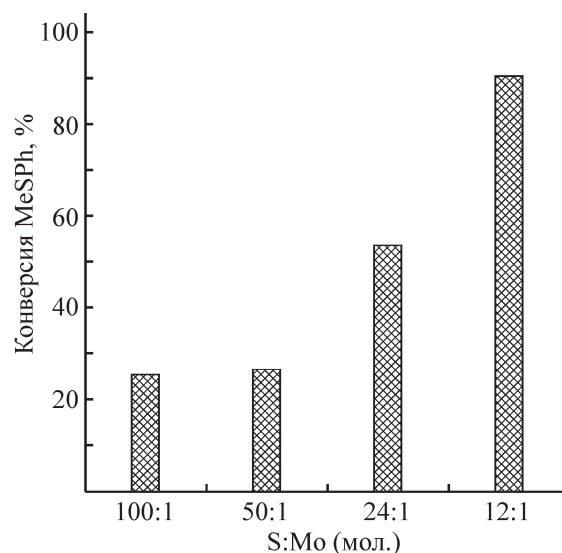


Рис. 4. Влияние количества катализатора на конверсию метилфенилсульфида [H₂O₂:S = 6:1 (мол.), катализатор — ИЖ-3, 2 ч, 40°C].

сти ИЖ-3 (рис. 3) при 40°C. В этих условиях полное окисление достигается за 8 ч.

Варьирование соотношения сера:молибден (и как следствие соотношения сера:катализатор) показывает (рис. 4), что увеличение количества добавленного катализатора приводит к росту конверсии метилфенилсульфида. Достичь мольного соотношения сера:молибден < 12:1 не удастся в связи с ограниченной растворимостью катализатора в растворе пероксида водорода.

Изучение влияния количества пероксида водорода на конверсию метилфенилсульфида при мольном из-

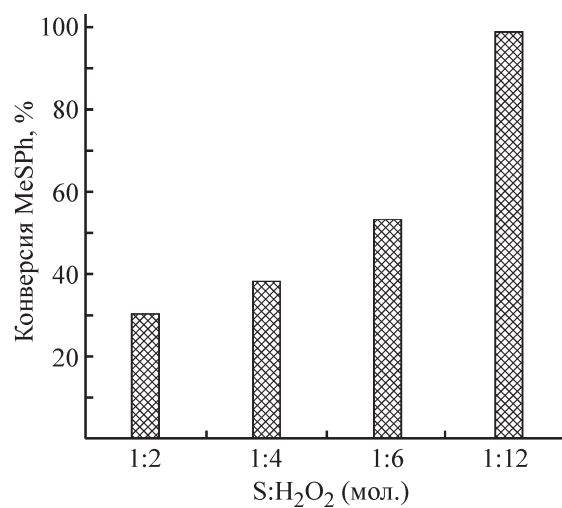


Рис. 5. Влияние количества пероксида водорода на конверсию метилфенилсульфида [катализатор — ИЖ-3, S:Mo = 24:1 (мол.), 2 ч, 40°C].

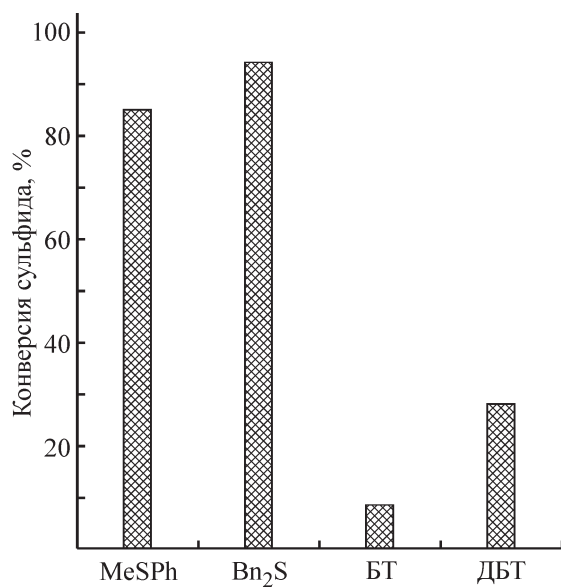


Рис. 6. Окисление различных сераорганических соединений [$\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ (мол.), катализатор — ИЖ-3, $\text{S}:\text{Mo} = 24:1$ (мол.), $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ (мол.), 2 ч, 60°C].

бытке пероксида водорода по отношению к сульфиду от 2 до 12 (рис. 5) показало, что 12-кратный избыток пероксида водорода позволяет полностью окислить метилфенилсульфид до соответствующего сульфена.

Было проведено сравнительное исследование окисления серосодержащих соединений в присутствии ИЖ-3 (рис. 6). Как видно из представленных данных, метилфенилсульфид и дибензилсульфид окисляются практически полностью, а дибензотиофен в данных условиях — на 30%, хуже всего окисляется бензотиофен, что коррелирует с литературными данными по снижению активности сернистых соединений в ряду сульфид > дибензотиофен > тиофен [23].

Выводы

Синтезированы ионные жидкости, имеющие кислотные центры в катионе имидазолия, а также содержащие в анионе атомы молибдена, вольфрама или ванадия, и исследована их каталитическая активность в окислении сераорганических соединений. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляет ионная жидкость, содержащая в своем составе атом молибдена. Изучено влияние продолжительности реакции, количества ионной жидкости и окислителя на конверсию метилфенилсульфида. Подобраны условия для достижения 100%-ной конверсии метилфенилсульфида в мягких условиях в присутствии полученных ионных жидкостей [ионная жидкость — 3-(карбоксиметил)-1-метил-1H-имида-

зол-3-ий молибдат, мольное соотношение пероксид водорода:сера = 12:1, мольное соотношение сера:молибден = 24:1, 2 ч, 40°C]. Показана более высокая эффективность использования полифункциональных катализаторов на основе ионных жидкостей, содержащих в катионе брэнстедовский кислотный центр, для окисления сераорганических соединений по сравнению с использованием простой смеси ионной жидкости с солью переходного металла.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00116).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Акопян Аргам Виликович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Есева Екатерина Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7538-9012>

Поликарпова Полина Димитровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0456-8248>

Байгильдиев Тимур Муратович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2351-8403>

Родин Игорь Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0588-6870>

Анисимов Александр Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9272-2913>

Список литературы

- [1] Акопян А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 457–471 [Acopyan A. V., Fedorov R. A., Andreev B. V., Tarakanova A. V., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 529–542].
- [2] Ma X., Sun L., Song C. // Catal. Today. 2002. V. 77. N 1–2. P. 107–116.
- [3] Bhutto A. W., Abro R., Gao S. R., Abbas T., Chen X. C., Yu G. R. // J. Taiwan Institute Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 84–97.
- [4] Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A. // Catal. Rev. — Sci. Eng. 2011. V. 53. N 3. P. 199–255.
- [5] Акопян А. В., Григорьев Д. А., Поликарпова П. Д., Есева Е. А., Литвинова В. В., Анисимов А. В. //

- Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 582–585 [Akopyan A. V., Grigoriev D. A., Polikarpova P. D., Eseva E. A., Litvinova V. V., Rakhmanov E. V., Anisimov A. V. // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 10. P. 904–907].
- [6] Babich I. V., Moulijn J. A. // *Fuel*. 2003. V. 82. P. 607–631.
- [7] Rafiee E., Rezaei S. // *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2016. V. 61. P. 174–180.
- [8] Conte V., Bortolini O. // *J. Inorg. Biochem.* 2005. V. 99. P. 1549–1557.
- [9] Kadijani J. A., Narimani E. // *Petroleum & Coal*. 2014. V. 56. N 1. P. 116–123.
- [10] Li H. M., He L. N., Lu J. D., Zhu W. S., Jiang X., Wang Y., Yan Y. S. // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 1354–1357.
- [11] Lü H., Deng C., Ren W., Yang X. // *Fuel Processing Technol.* 2014. V. 119. P. 87–91.
- [12] Xun S., Zhu W., Zheng D., Li H., Jiang W., Zhang M., Qin Y., Zhao Z., Li H. // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 43528–43536.
- [13] Акопян А. В., Иванов Е. В., Поликарпова П. Д., Тараканова А. В., Рахманов Э. В., Полякова О. В., Анисимов А. В., Винокуров В. А., Караханов Э. А. // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 5. С. 426–429 [Akopyan A. V., Ivanov E. V., Polikarpova P. D., Tarakanova A. V., Rakhmanov E. V., Polyakova O. V., Anisimov A. V., Vinokurov V. A., Karakhanov E. A. // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 7. P. 571–574].
- [14] Shang H., Zhang H. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. N 5. P. 1426–1432.
- [15] Muhammad Y., Shoukat A., Rahman A. U., Rashid H. U., Ahmad W. // *Chinese J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. N 3. P. 593–600.
- [16] Gui J., Liu D., Sun Z., Liu D., Min D., Song B., Peng X. // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2010. V. 331. P. 64–70.
- [17] Liu D., Gui J., Song L., Zhang X., Sun Z. // *Petrol. Sci. Technol.* 2008. V. 26. P. 973–982.
- [18] Zhao D., Sun Z., Li F., Shan H. // *Fuel Chem. Technol.* 2009. V. 37. N 2. P. 194–198.
- [19] Kulkarni P., Afonso C. // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 1139–1149.
- [20] Zhu W., Li H., Jiang X., Yan Y., Lu J., He L., Xia J. // *Green Chem.* 2008. V. 10. P. 641–646.
- [21] Zhang J., Wanga A., Li X., Ma X. // *J. Catal.* 2011. V. 279. N 2. P. 269–275.
- [22] Fei Z., Zhao D., Geldbach T., Scopelliti R., Dyson P. // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. N 19. P. 4886–4893.
- [23] Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. P. 10898–10903.