

УДК 665.7.033.52;542.943-92

## ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ Cu- И Mo-СОДЕРЖАЩИЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ОКИСЛЕНИИ СУЛЬФИДОВ

© 2016 г. И. Г. Тарханова, А. В. Анисимов, С. В. Вержичинская<sup>1</sup>,  
А. К. Буряк<sup>2</sup>, В. М. Зеликман, М. Г. Гантман

Московский Гос. университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт физической химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

E-mail: itar\_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 23.09.2015 г.

Проведен синтез и сравнительный анализ каталитических свойств Cu- и Mo-содержащих производных этилпропилимидазолия, иммобилизованных на минеральных носителях из ряда кремнеземов. В качестве модельных процессов исследовали окисление диэтилсульфида кислородом и метилфенилсульфида пероксидом водорода в углеводородной среде. Наиболее активным и стабильным в окислении метилфенилсульфида является катализатор на основе полимолибдатов этилпропилимидазолия.

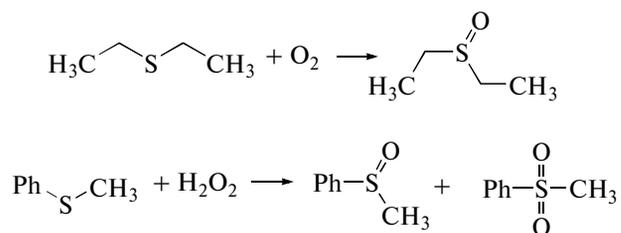
**Ключевые слова:** металлсодержащие ионные жидкости, иммобилизованные катализаторы, окисление, сульфиды.

DOI: 10.7868/S0028242116020155

Иммобилизованные металлсодержащие ионные жидкости (ИЖ) находят все более широкое применение в катализе [1–4]. Достоинством таких систем является сочетание уникальных свойств ИЖ (химическая и термическая стабильность, способность к экстракции полярных субстратов и продуктов реакции) и развитой поверхности минеральных или полимерных носителей. Создание тонких слоев на носителе приводит к уменьшению расхода ИЖ по сравнению с двухфазными системами, кроме того упрощает процедуру выделения катализатора из реакционной массы. Одно из перспективных направлений – применение иммобилизованных ИЖ для окислительного обессеривания нефтяного сырья [5–10]. Эффективность удаления серосодержащих токсичных соединений обусловлена способностью гетерогенных систем адсорбировать и исходные вещества – сульфиды, и продукты реакции – сульфоксиды и сульфоны. Такие композиции, действующие как катализатор и адсорбент одновременно, могут удалять из топлива до 99% серосодержащих соединений в одну стадию в мягких условиях [9–10].

Цель настоящей работы – синтез и сравнительный анализ каталитических свойств Cu- и Mo-содержащих производных имидазолия, иммобилизованных на минеральных носителях из ряда кремнеземов, в окислении сульфидов в углеводородной среде. Указанные субстраты являются типичными сульфидами, содержащимися в

нефтяных фракциях наряду с тиофеновыми производными. Для окисления менее стабильного диэтилсульфида использовали кислород воздуха, для более трудно окисляемого метилфенилсульфида – пероксид водорода:



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез катализаторов.** Иммобилизацию ИЖ проводили на следующих кремнеземах: силикагеле марки КСК-2 ( $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $d_{\text{п}} = 12\text{--}15 \text{ нм}$ ; силихроме марки С-120 ( $S_{\text{уд}} \approx 120 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $d_{\text{п}} = 40\text{--}45 \text{ нм}$ ), силикагеле марки Perlkat 97-0, ( $S_{\text{уд}} \approx 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{п}} = 10 \text{ нм}$ ). Носители сушили в толуоле методом азеотропной отгонки с насадкой Дина–Старка в течение 4–12 ч. Полученный под слоем толуола носитель использовали для закрепления хлорида имидазолия. Этот процесс, а также получение производных  $\text{CuCl}_2$ , подробно описаны нами в работах [11–13].

Для приготовления молибденсодержащих ИЖ, иммобилизованных на модифицированных носителях, было разработано три метода.

**(Mo-1).** В стеклянном стакане перемешивали 0.4 г свежеприготовленного метамолибдата  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в ацетонитриле (15 мл) в течение 30 мин, затем добавили 4 г модифицированного КСК-2. Перемешивали еще 1.5 ч при  $40^\circ\text{C}$ , удалили растворитель – сначала на магнитной мешалке, а затем на вакуумной установке с использованием азотной ловушки. Перенесли содержимое в ампулу, которую термостатировали при  $200^\circ\text{C}$  в течение 3 ч при непрерывной отгонке летучих продуктов.

**(Mo-2).** В стеклянный стакан помещали 6 мл 25% водного раствора аммиака и 0.1 г парамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и перемешивали на мешалке до полного растворения. При перемешивании добавили 6 мл трибутилфосфата (ТБФ). Продолжая перемешивание добавляли по каплям 1.5 мл  $\text{HCl}$  (0.5 М) до pH водной фазы 2.5. Полученную смесь помещали в делительную воронку и добавляли 0.5 мл толуола для отделения фазы трибутилфосфата. Полученный желтый раствор молибденой кислоты в ТБФ приливали к 1.4 г модифицированного носителя (Perlkat или силохром) и перемешивали 3 ч, затем раствор декантировали, желтые гранулы промывали ацетонитрилом для удаления ТБФ и водой для удаления  $\text{HCl}$ .

**(Mo-3).** В стеклянную колбу помещали 10 мл 25% водного раствора аммиака и 0.1 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . После растворения добавили 1.4 г модифицированного носителя (Perlkat или силохрома) и перемешивали 3 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой для удаления  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , образующегося в результате обменной реакции между  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и иммобилизованным хлоридом имидазолия, а затем сушили на воздухе.

**Анализ катализаторов.** Масс-спектры полученных композиций веществ регистрировали методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) в режиме RP Per Mix на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж; масс-анализатор – время-пролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Идентификацию кластерных ионов по изотопному распределению проводили с использованием программы-симулятора IsoPro.

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) неизмельченных гранул катализатора проводили в Научно-исследовательском центре коллективного пользования “Нанохимия и химия атмосферы” на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматиче-

ского  $\text{Al K}_\alpha$  излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Работа выполнена при поддержке “Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова”, регистрация и обработка спектров проведены ст.н.с. К.И. Маслаковым.

Содержание металлов (меди и молибдена) определяли методом комплексометрического титрования и фотометрически с использованием пирокатехина соответственно [11–14]. Анализ образцов на содержание  $\text{Cl}$  (аргентометрическое титрованием) и  $\text{N}$  (метод элементного анализа на приборе Vario MAX) выполнены в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН.

**Каталитические эксперименты и анализ продуктов.** *Модельная система 1:* раствор (0.052 М) диэтилсульфида в керосине ( $T_{\text{кип}} > 125^\circ\text{C}$ ). Реакцию проводили при перемешивании при  $50^\circ\text{C}$  в стеклянном реакторе, снабженном газоподводящей трубкой и обратным холодильником. Подачу воздуха осуществляли через воздушный компрессор со скоростью 1.3 л/мин. В реактор загружали 70 мл модельной смеси и навеску катализатора массой 0.5 г. До заданной температуры процесса  $50^\circ\text{C}$  в реактор подавали азот для создания инертной атмосферы. После нагрева реакционной массы до требуемой температуры через пробоотборник отбирали первую пробу и подавали воздух. Этот момент принимали за начало реакции. Анализ реакционного раствора проводили с помощью модифицированного метода Сиггиа и Эдсберга – потенциометрическом титровании диалкилсульфида бромид-броматным раствором в среде ледяной уксусной кислоты [15]. Время реакции составляло от 30 мин до трех часов.

Каталитические эксперименты по окислению метилфенилсульфида пероксидом водорода проводили в термостатированном стеклянном реакторе с использованием магнитной мешалки при  $40\text{--}42^\circ\text{C}$ .

*Модельная система 2:* очищенная нефтяная смесь, содержащая 1 мас. % метилфенилсульфида. В реактор помещали 8 мл смеси, 0.4 мл 37%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 0.15 г Cu-катализатора или 0.08 г Mo-катализатора. Реакцию проводили в течение 3 ч, затем смесь отмывали диметилформамидом ( $3 \times 1$  мл) и водой ( $3 \times 1$  мл) и определяли содержание общей серы на анализаторе Multi EA 3100 с флуоресцентным детектором HORIBAAPSA-360 A.

Окисление метилфенилсульфида в модельной смеси 3 (1 мас. % раствор сульфида в изооктане) также проводили в термостатированном реакторе; для этого к 8 мл смеси 3 добавляли 0.1–0.5 мл 37%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 0.08 г Mo- катализатора, перемешивали при  $40\text{--}42^\circ\text{C}$  в течение 1–5 ч.

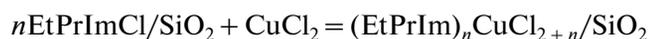
Идентификацию органических соединений в реакционной смеси 3 проводили с помощью ПМР. Спектры регистрировали на приборе Bruker

Avance 600 при комнатной температуре. Количественный анализ органической фазы смеси 3 проводили методом ГЖХ на хроматографе “Кристалл 4000” с ПИД на набивной колонке длиной 2 м с неподвижной фазой SE 30 в режиме линейного программирования температуры от 90 до 220°С. В качестве внутреннего стандарта использовали *n*-декан. Продукты, содержащиеся в водной фазе, анализировали методом электроспрей – масс-спектрометрии. Спектры регистрировали на установке, включающей газожидкостный хроматограф “Pye Unicam-104” с ионной ловушкой “MS Finnigan MAT ITD-700” (авторы благодарят к.х.н. с.н.с. ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского Чижова А.О. за помощь в регистрации и трактовке данных электроспрей-масс-спектрометрии).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Состав и структура катализаторов.** На рис. 1 представлены пути синтеза Cu- и Mo-содержащих каталитических композиций.

Как видно из схемы, взаимодействие иммобилизованного хлорида имидазолия с хлоридом меди осуществляется за счет комплексообразования между катионами меди и хлорид-анионами с образованием хлоркупратов этилпропилимидазолия:



Этот вывод подтвержден методом ПАЛДИ (табл. 1).

Как следует из анализа данных таблицы, положительные ионы соответствуют основному фрагменту EtPrIm, а также сигналам частиц EtPrImSi и EtPrImSiOMe. Образование этих частиц свидетельствует о прочном связывании имидазолия с поверхностью преимущественно через 2 линкер-

ных группы, как указано на схеме. Отрицательные ионы представлены хлоркупратными анионами, содержащими 1–4 атома меди. Следует отметить, что стехиометрический состав некоторых из приведенных кластерных ионов соответствует производным Cu<sup>+</sup>. Наблюдаемый эффект восстановления хлорида меди в условиях МАЛДИ эксперимента при ионизации образцов известен и описан в литературе [16]. Содержание металла по данным комплексонометрического титрования составило 2.7 мас. %.

В табл. 2 приведены результаты элементного (N, Cl) и спектрофотометрического (Mo) анализа молибденсодержащих катализаторов, а также расчетные данные глубины замещения хлорида на молибдат-анионы.

Глубину замещения хлора и мольное соотношение N/Mo в образцах с неполным замещением рассчитывали из условия мольного соотношения азота и хлора в хлориде имидазолия N/Cl = 2. Как следует из полученных данных, полное замещение хлорид-иона на молибдат наблюдается при использовании в качестве носителя широкопористого силиохрома, на мезопористом силикагеле Perlkat – только при синтезе по методу Mo-3 из водного раствора аммиака.

Как видно из таблицы, в синтезированных из ТБФ Mo-катализаторах на различных носителях мольное соотношение N : Mo оказалось ниже теоретического значения 4 : 1 (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> связан с двумя ионами имидазолия, каждый из которых содержит по 2 атома азота). Такое отклонение обусловлено, как будет показано ниже, образованием полимолибдатов. Соотношение N : Mo в обоих катализаторах, синтезированных из концентрированного водного раствора аммиака (Mo-3), совпадает с теоретическими значениями. Для катализатора Mo-1

**Таблица 1.** Ионы, полученные при анализе образца EtImPrCl–CuCl<sub>2</sub>–силихром методом ПАЛДИ в режимах регистрации положительных и отрицательных ионов

	Формула	<i>m/z</i>	Абсолютная интенсивность, усл. ед.
Положительные ионы	EtPrIm	137	1200
	EtPrImSi	163	950
	EtPrImSiOMe	193	650
Отрицательные ионы	CuCl <sub>3</sub>	170	210
	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	233	60
	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	267	210
	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	304	180
	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	333	15
	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub>	368	130
	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub>	403	190
	Cu <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub>	503	100

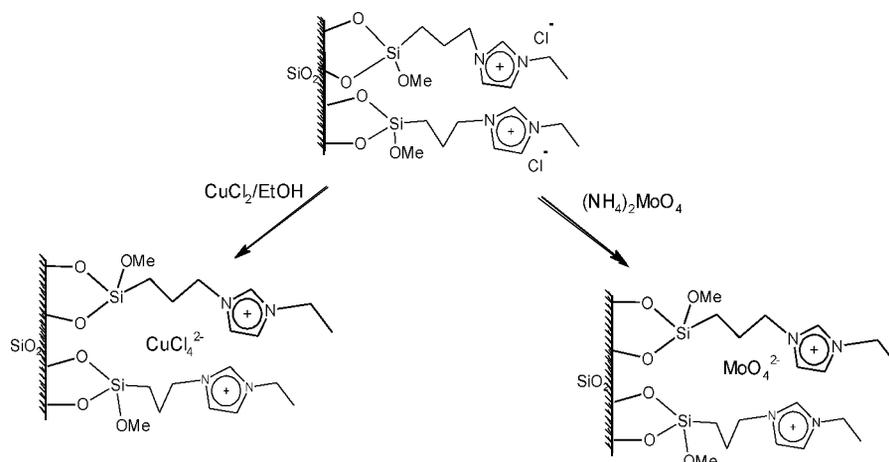
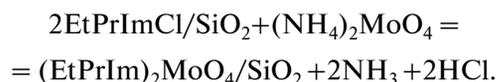


Рис. 1. Синтез привитых металлсодержащих ионных жидкостей.

указанное соотношение выше теоретического, что может быть связано с наличием остатков растворителя – ацетонитрила, вносящего вклад в общее содержание азота.

Катализатор Мо-1 на КСК-2 получен из метамолибдата аммония по реакции



Реакция не идет до конца, однако равновесие можно сдвинуть, отгоняя летучие продукты (аммиак и хлороводород – продукты разложения хлорида аммония, образующегося в результате обменной реакции) при нагревании в вакуумной установке [17]. Для исследования поверхности образца катализатора использовали метод РФЭС. В табл. 3 представлено содержание элементов на поверхности, рассчитанное по РФЭС-спектрам высокого разрешения, энергии связей компонентов, а также соответствующие им типы связей.

Из табл. 3 видно, что атомы молибдена находятся в двух валентных состояниях, которым соответствуют два дублета с энергией связи компонентов  $\text{Mo3d}_{5/2}$ -электронов, равной 232.7 и 231.5 эВ. Эти значения могут быть отнесены к атомам молибдена в степени окисления +6 и +5, соответственно [18].

Серо-голубая окраска образца также свидетельствует о наличии восстановленной формы молибдена – молибденовой сини ( $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ ) – на поверхности модифицированного носителя [19]. Частичное восстановление молибдена могло произойти при нагревании катализатора в среде растворителя – ацетонитрила в ходе его отгонки на вакуумной установке. Из соотношения доли атомов O в форме O–Mo (1.4%) и Mo (0.4%) (табл. 2) с учетом стехиометрии  $\text{Mo}^{5+}/\text{O}$  в оксиде  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , можно рассчитать соотношение  $\text{Mo}^{6+}/\text{O}$  – 3.8–3.9. Таким образом,  $\text{Mo}^{6+}$  присутствует в форме метамолибдата ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), а формула комплекса, соответствующая приведенным данным –  $(\text{EtPrIm})_2\text{MoO}_4(\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1})/\text{SiO}_2$ .

Синтез катализаторов типа Мо-2 в ТБФ через промежуточное образование молибденовой кислоты, образующейся при подкислении раствора парамолибдата, протекает по реакции:  $2\text{EtPrImCl/SiO}_2 + \text{H}_2\text{MoO}_4 = (\text{EtPrIm})_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 + 2\text{HCl}$ .

Об образовании молибденовой кислоты свидетельствует желтая окраска фазы ТБФ при экстракции из солянокислого водного раствора. Как следует из табл. 1, в катализаторе Мо-2 на силохроме  $\text{Cl}^-$  полностью замещен на Mo-содержащие анио-

Таблица 2. Результаты элементного и спектрофотометрического анализа Mo-содержащих катализаторов

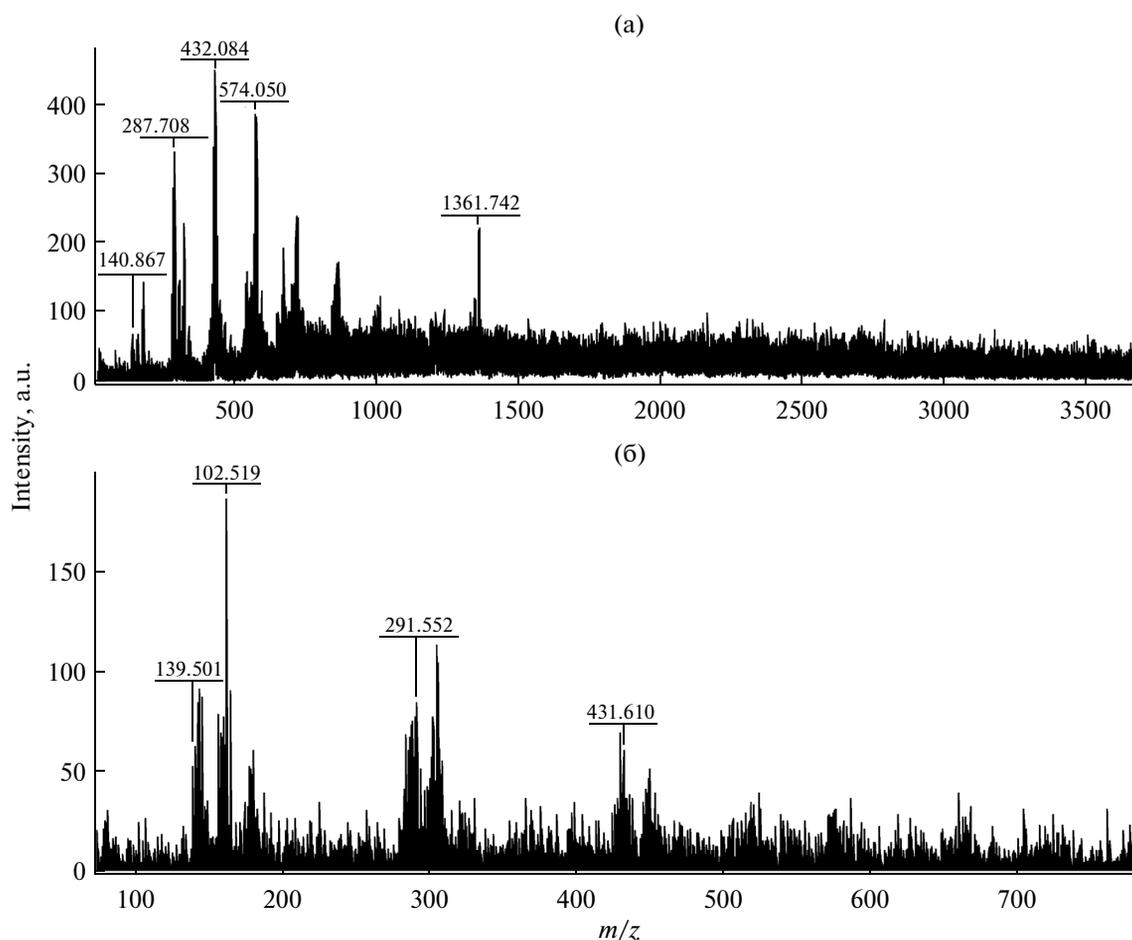
Катализатор		Содержание, мас. %			Мольное соотношение N/Mo	Глубина замещения $\text{Cl}^-$ (%)
метод синтеза (растворитель)	носитель	N	Cl	Mo		
Мо-1 Ацетонитрил	КСК-2	2.3	1.74	1.1	6	40
Мо-2 ТБФ	Perklat	1.36	1.15	1.2	2.6	33
	Силохром-120	0.5	0	1	3.5	100
Мо-3 Водный $\text{NH}_3$	Perklat	1.29	0	2.3	4	100
	Силохром-120	0.4	0	0.7	4	100

**Таблица 3.** Содержание элементов на поверхности исследованного образца, рассчитанное по РФЭС спектрам высокого разрешения, ат. %

Спектр электронов	Концентрация, ат. %		Энергия связи, эВ	Тип связи
	суммарная	компоненты		
O1s	50.3	1.4	530.4	O–Mo
		48.9	532.6	O–Si
N 1s	4.5	0.9	399.3	N–C
		3.6	401.7	N <sup>+</sup> –C
Cl2p <sub>3/2</sub>	1.2	1.2	197.5	Cl <sup>-</sup>
Mo3d <sub>5/2</sub>	0.4	0.1	231.5	Mo <sup>+5</sup>
		0.3	232.7	Mo <sup>+6</sup>

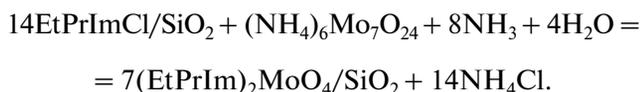
ны, при этом мольное соотношение N/Mo = 3.5, что несколько ниже теоретического соотношения N/Mo = 4 в метамолибдате состава (EtPrIm)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Такое отклонение может быть связано с образова-

нием полимолибдатов имидазолия. Данные масс-спектрального анализа подтвердили это предположение (рис. 2). Сигналы в ПАЛДИ масс-спектрах, зарегистрированных в режиме отрицательных

**Рис. 2.** Масс-спектры ПАЛДИ образцов Мо-2 (а) и Мо-3 (б) на силохроме в режиме регистрации отрицательных ионов.

ионов (рис. 2а), соответствуют следующим фрагментам:  $\text{MoO}_{3-5}$  (144–180),  $\text{Mo}_2\text{O}_{6-8}$  (288–325),  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  (432),  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  (574),  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$  (718), а также  $\text{P}(\text{MoO}_3)(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4$  (1362) – фрагменту фосфоромолибденовой гетерополикислоты (ГПК). [20]. Образование примесных количеств ГПК может быть обусловлено присутствием следов фосфорной кислоты в результате частичного гидролиза ТБФ в ходе синтеза. Основной сигнал в спектре положительных ионов соответствует фрагменту  $\text{EtPrIm}$  (137). Таким образом, молибден в данном образце присутствует в виде полимолибдатов имидазолия разного состава.  $(\text{EtPrIm})_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$

Катализаторы Mo-3 на разных носителях получены из парамолибдата, который в аммиачных растворах превращается в метамолибдат, по реакции:



Образование метамолибдата подтверждают не только данные элементного анализа (табл. 2), но и хроматомасс-спектрометрические исследования. На рис. 2б представлен ПАЛДИ масс-спектр образца на силихроме в режиме регистрации отрицательных ионов.

Основной сигнал в спектре соответствует фрагменту:  $\text{MoO}_4$  (162), содержание кластерных ионов  $\text{Mo}_2\text{O}_6$  (291),  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  (432) заметно меньше. Положительные ионы представлены этилпропилимидазолием. В сочетании с полученным из элементного анализа соотношением N : Mo = 4, данному производному с уверенностью можно приписать формулу  $(\text{EtPrIm})_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ .

**Окисление диэтилсульфида.** На рис. 3 представлены кинетические кривые окисления диэтилсульфида кислородом воздуха в модельной смеси 1 в присутствии Cu-содержащего катализатора. Анализ рисунка показывает, что уже через 30 мин конверсия диэтилсульфида достигает 50%. После того, как конверсия достигла 85%, в реакционную массу было введено добавочное количество раствора диэтилсульфида до его исходной концентрации 0.054 М и эксперимент продолжался еще 80 мин.

Как видно из рисунка, скорость конверсии сульфида во втором цикле не изменилась, что свидетельствует о стабильности Cu-катализатора.

**Окисление метилфенилсульфида.** Все исследованные образцы Mo и Cu-содержащих катализаторов проявили активность в модельной реакции окисления метилфенилсульфида в изооктане под действием пероксида водорода. Реакция протекает по следующей схеме:

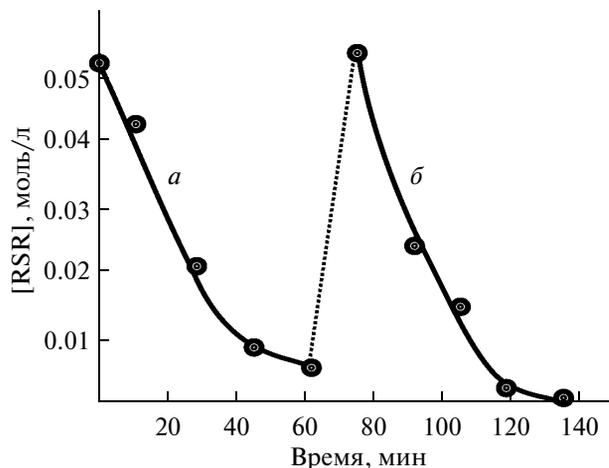
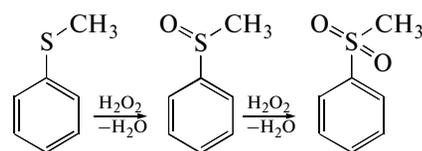


Рис. 3. Кинетические кривые окисления диэтилсульфида.



Образование сульфона и сульфоксида в водной и органической фазах подтверждено соответственно методами электроспрей хроматомасс-спектрологии и ЯМР. Сульфон имеет в ПМР-спектре следующие сигналы: орто-протоны ( $\delta = 7.93$ , dd), пара-протон ( $\delta = 7.74$ , m) и мета-протоны ( $\delta = 7.66$ , m), метильная группа (3.21, s). Сигналы сульфоксида: орто-протоны ( $\delta = 7.65$ , m), пара-протон и мета-протоны ( $\delta = 7.55$ , m), метильная группа (2.73, s). Сульфоксид образуется в начале реакции, по истечении 1.5–2 ч фиксировали лишь сульфон в водной фазе.

Сравнительные исследования двух металлосодержащих систем проведены в очищенной нефти (смесь 2). При проведении эксперимента в реакционную смесь добавляли олефин и эфир, моделирующие состав бензина каталитического крекинга. Полученные результаты (табл. 4) свидетельствуют о более высокой активности молибденовых катализаторов.

Более детальные исследования каталитических свойств молибденовых композиций проводили с модельной смесью 3 (1%-ным раствором метилфенилсульфида в изооктане). Предварительно была проведена серия экспериментов по установлению оптимального соотношения пероксид водорода: сульфид, поскольку из литературы известно, что для эффективного протекания процесса требуется избыточное количество  $\text{H}_2\text{O}_2$ , однако значительное превышение этого количества тормозит процесс [21–22]. Оказалось, что указанное соотношение зависит от природы носителя и способа получения катализатора. На

рис. 4 приведены кинетические кривые, полученные при оптимальных соотношениях пероксид водорода : сульфид (7 : 1 для катализаторов Мо-1 и Мо-2, 3,5 : 1 для катализатора Мо-3).

Как видно из рисунка, максимальные значения конверсии за 3 ч показали катализаторы, синтезированные из ТБФ как на силохроме, так и на Perlkat (Мо-2). При использовании в модельной реакции каталитических систем (Мо-3), степень удаления сульфида достигала всего лишь 60–70%. Наряду с катализаторами, синтезированными из трибутилфосфата, высокую активность показал катализатор Мо-1 из ацетонитрила, однако 100%-ной конверсии удалось достичь только за 4 ч. Как видно из экспериментальных данных, природа носителя не оказывает существенного влияния на степень превращения сульфида. В табл. 5 приведены данные об активности катализаторов в трех последовательных циклах.

Катализаторы Мо-2 и Мо-3 разрабатываются ко 2 циклу. Такое увеличение активности после первого цикла характерно для Мо-катализаторов и связано с образованием пероксокомплексов молибдена, являющихся активными центрами катализа [22–23]. Высокая активность катализатора Мо-2 в последующих циклах связана, вероятно, с присутствием полимолибдатов и анионов фосфоромолибденовой кислоты, являющихся более активными катализаторами, чем метамолибдаты [5, 22].

Для катализатора Мо-1, в отличие от других систем, наблюдали падение активности во втором цикле. Такое поведение катализатора связано с иной природой активных центров. Действительно, согласно литературным данным,  $\text{Mo}^{+5}$  является активным катализатором окисления сульфидов [24]. Как следует из анализа данных РФЭС,  $\text{Mo}^{+5}$  образуется в количестве 25% от общего содержания Мо (см. табл. 3), однако в ходе каталитической реакции происходит окисление  $\text{Mo}^{+5}$  под действием перекиси водорода, поэтому во втором цикле активность катализатора 1 несколько уменьшается. Параллельно происходит и образование пероксокомплексов, поэтому к третьему циклу активности катализаторов 1 и 3 нивелируются и отличаются друг от друга только за счет разного содержания Мо в образцах.

Таким образом, в работе предложены способы получения гетерогенных катализаторов окисления сульфидов на основе Си и Мо – содержащих ионных жидкостей, иммобилизованных на кремнеземах. Физико-химическими методами установлено, что каталитические системы представляют собой хлоркупраты и молибдаты этилпропилимидазолия различной нуклеарности, содержащие переходные металлы в различных степенях окисления. Си-содержащие катализаторы эффективны в окислении диэтилсульфида кислородом воздуха. Сравнительный анализ каталитических свойств синтезированных образцов в окислении метилфе-

**Таблица 4.** Результаты каталитического окисления метилфенилсульфида в нефти

Катализатор	Компонент смеси (2 мл)	Содержание серы после окисления, ppm
Мо-1	–	<1
	Циклогексен	<1
	Дибутиловый эфир	<1
$\text{CuCl}_2$ -силохром	–	55
	Циклогексен	970
	Дибутиловый эфир	210

**Таблица 5.** Активность катализаторов Мо в последовательных циклах; начальные условия:  $m$  (кат.) = 0.08 г,  $V$ (общ) = 10 мл, 2 ч,  $T = 42^\circ\text{C}$

Катализатор	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , М	Конверсия метилфенилсульфида, %		
		цикл 1	цикл 2	цикл 3
Мо-1	0.4	88	76	80
Мо-2/Perlkat	0.4	67	98	100
Мо-3/Perlkat	0.2	62	85	75

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

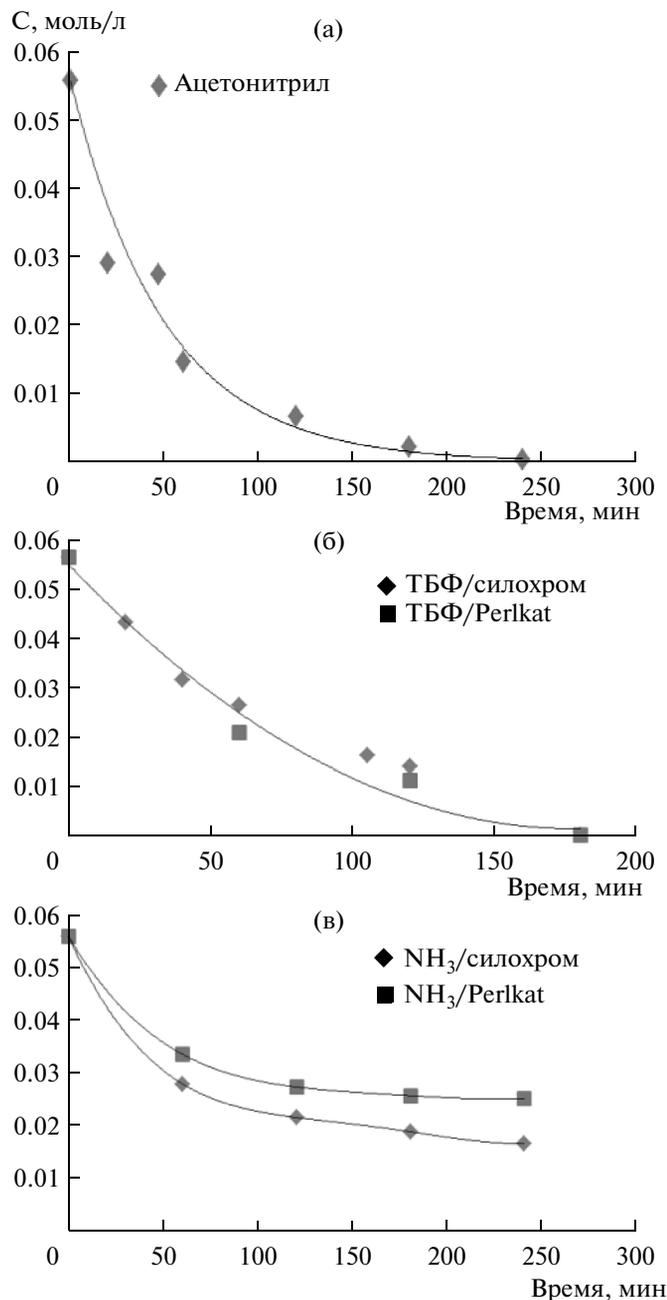


Рис. 4. Кинетические кривые окисления метилфенилсульфида в присутствии Mo-1 (а) Mo-2 (б) и Mo-3 (в) катализаторов,  $[H_2O_2]$ : а, б – 0,4 М, в – 0,2 М.

нилсульфида пероксидом водорода показал, что наиболее активным и стабильным является катализатор на основе полимолибдатов этилпропилимидазолия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-01995), ООО «НИКСА», Darville Enterprises Limited.

- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal. A. 2010. V. 373. № 1–2. P. 1.
- Van Doorslaer C., Wahlen J., Mertens P., Binnemans K., De Vos D. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8377.
- Li H., Bhadury P. S., Song B., Yang S. // Royal Soc. Chem. Adv. 2012. V. 2. P. 12525.
- Онищенко М.И., Романовский Б.В., Тябликов И.А., Князева Е.Е., Чернышев В.В., Яценко А.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 93.
- Sasaki Y., Ushimaru K., Iteya K., Nakayama H., Yamaguchi S., Ichihara J. // Tetr. Let. 2004. V. 45. № 52. P. 9513.
- Shi X.-Y., Wei J.-F. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 280. № 1–2. P. 142.
- Yang L., Li J., Yuan X., Shen J., Qi Y. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 262 P.114.
- Анисимов А.В., Тараканова А.В. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 4. С. 32.
- Shia X., Hana X., Maa W., Weia J., Li J., Zhanga Q., Chen Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. V. 341. P. 57.
- Ribeiro S., Granadeiro C. M., Silva P., Almeida F.A. Paz, Fabrizi de Biani F., Cunha-Silva C., Balula S.S. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 2404.
- Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Zelikman V.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. 470. № 1. P. 81.
- Тарханова И.Г., Коновалов В.П. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 219 [Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 3. P. 218.]
- Зеликман В.М., Тарханова И.Г., Хомякова Е.В. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 232.
- Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР. 1962. с. 304.
- Suggia C., Hanna Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам: пер. с англ. М: Химия. 1983. с. 672.
- Frankevich V. E., Zhang J., Friess S.D., Dashtiev M., Zenobi R. // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 6063
- Вейцер Ю.И., Лучинский Г.П. Маскирующие дымы. М: Госхимиздат, 1947. с. 202.
- Greiner M.T., Chai L., Helander M.G., Tang W.-M., Lu Z.-H. // Adv. Func. Mat. 2012. V. 22. № 21. P. 4557.
- Bagherzadeh M., Ghazali-Esfahani S. // Tetr. Let. 2013. V. 54. № 29. P. 3765.
- Норов Ю.В., Паршаков А.С., Яржемский В.Г., Ильин Е.Г., Буряк А. К. // Журн. неорг. хим. 2010. Т. 55. № 12. с. 1
- Sato K., Hyodo M., Aoki M., Zheng X., Noyori R. // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 2469
- Garsia-Gutierrez J. L., Fuentes G. A., Hernandez-Teran M. E., Garsia P., Murrieta-Guevara F., Jimenez-Cruz F. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 334. P. 366.
- Zhu W. S., Li H. M.; Jiang X.; Yan Y. S.; Xia J. X. // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 2514.
- Саматов Р.Р., Джемилев У.М., Шарупов А.Х. // Нефтехимия. 2006. Т. 46 № 6. С. 468.