

УДК 665.7.033.52,542.943-92

СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ Mo- И W-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В ОКИСЛЕНИИ ТИОФЕНА

© 2017 г. И. Г. Тарханова^{1, *}, А. В. Анисимов¹, А. К. Буряк³, А. А. Брыжин^{1, 2},
А. Г. Али-Заде¹, А. В. Акоюн¹, В. М. Зеликман¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*E-mail: itar_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2017 г.

Проведен сравнительный анализ гетерогенных катализаторов пероксидного окисления тиофена, представляющих собой иммобилизованные на минеральные носители имидазольные ионные жидкости, содержащие анионы фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот. Иммобилизацию осуществляли за счет образования ковалентных связей фрагмента ИЖ с поверхностью кремнезема или путем адсорбции на окиси алюминия. Кроме модельной реакции окисления тиофена в изооктане, катализаторы активны в обессеривании прямогонной дизельной фракции, а также “синтетической нефти”, полученной из горючего сланца.

Ключевые слова: окисление тиофена, пероксид водорода, иммобилизованные металлсодержащие ионные жидкости, фосфорномолибденовая и фосфорновольфрамовая гетерополикислоты.

DOI: 10.7868/S0028242117050161

В последние годы все более широкое применение находят каталитические композиции, полученные путем иммобилизации ионных жидкостей (ИЖ) на пористых материалах с развитой поверхностью [1]. Синтетические подходы состоят в формировании ультратонких слоев ИЖ, содержащих производное переходного металла, как правило, в анионной форме. Иммобилизация осуществляется за счет образования ковалентных связей фрагмента ИЖ с поверхностью носителей или путем адсорбции. Эти методы позволяют существенно снизить расход ИЖ, а также упрощают процедуру отделения продуктов реакции от катализатора.

Гетерогенные катализаторы на основе ИЖ используют в целом ряде процессов, одним из перспективных направлений является применение иммобилизованных ИЖ, чаще всего имидазольных, для окислительного обессеривания нефтяного сырья [2–8]. Из анализа литературы следует, что наиболее активные композиции включают производные Mo- и W-содержащих гетерополикислот Кеггиновского типа, в частности, фосфорномолибдаты и фосфорновольфраматы.

Цель настоящей работы – синтез и сравнительный анализ гетерогенных катализаторов на основе указанных соединений, полученных раз-

ными методами на кремнеземе и оксиде алюминия. В качестве модельного субстрата мы использовали тиофен – наиболее трудно окисляемое соединение в ряду серосодержащих производных, содержащихся в нефтяном сырье [9]. Кроме раствора тиофена, катализаторы тестировали в обессеривании прямогонной дизельной фракции, а также “синтетической нефти”, полученной из горючего сланца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов путем ковалентного закрепления ИЖ I (схема 1). Получение модифицированных имидазольной ИЖ кремнеземов нами подробно описано в работах [8, 10]. Дегидроксилирование поверхности силикагеля марки Perlkat-97-0 Silica Gel фирмы BASF (удельная поверхность $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$; эффективный диаметр пор $d_n = 10 \text{ нм}$) проводили методом азеотропной отгонки. Для этого силикагель и толуол, помещенные в круглодонную колбу (100 мл), снабженную насадкой Дина–Старка и обратным холодильником, кипятили до прекращения выделения воды. После этого к содержимому колбы добавили 3-хлорпропилтриметоксисилан из расчета 1 : 4 по отношению к силикагелю и кипятили при

перемешивании в течение 6 ч. Затем твердую фазу декантировали, промыли толуолом и сушили на воздухе. Кватернизацию проводили следующим образом: в стеклянную ампулу помещали носитель, модифицированный 3-хлорпропилтриметоксисиланом, пропитывали его этилимидазолом (4–5-кратный избыток); после вакуумирования образца до остаточного давления (10^{-2} Торр) ампулу запаивали и термостатировали 24 ч при 180°C . Затем образец извлекали из ампулы, отмывали этанолом-ректификатом от избытка этилимидазола и сушили на воздухе до постоянной массы.

Нанесение фосфорномолибденовой (ФМК) и фосфорновольфрамовой (ФВК) гетерополиокислот проводили по обменной реакции (схема 1). Для этого 0.5 г ФМК (или 0.6 г ФВК) растворяли в этаноле (15 мл), в полученный раствор вносили навеску модифицированного описанным выше способом Perlkat (1 г) и перемешивали в течение 24 ч. Жидкую фазу декантировали, твердый остаток дважды промывали спиртом и обрабатывали по методике, описанной в [11]. При этом из образца, помещенного в ампулу, в вакууме при $85\text{--}90^{\circ}\text{C}$ удаляли легкие продукты. Таким путем получили катализаторы PMo-SiO_2 и PW-SiO_2 .

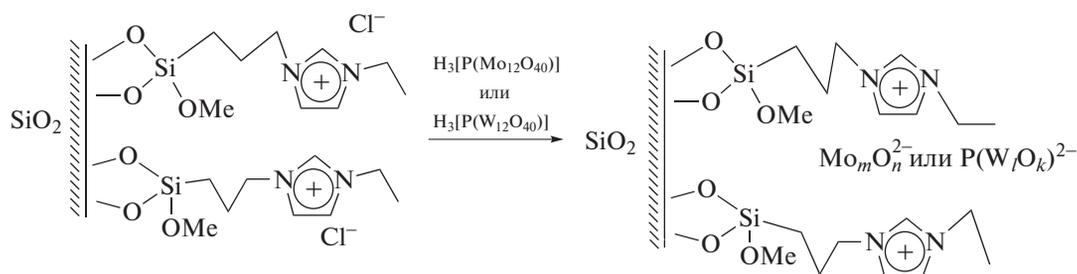


Схема 1. Нанесение гетерополиокислот на модифицированный силикагель. $m = 2\text{--}5$; $n = 7\text{--}13$; $l = 2\text{--}7$; $k = 4\text{--}20$.

Синтез катализаторов методом адсорбции II (схемы 2, 3). Стеклоампулу, содержащую 2 мл этилимидазола и 3 мл дихлорэтана, вакуумировали до 10^{-2} Торр при охлаждении жидким азо-

том, отпаявали и термостатировали при 100°C в течение 7 ч. Полученные серо-коричневые кристаллы соли дважды промывали этилацетатом (10 мл) и сушили на воздухе.

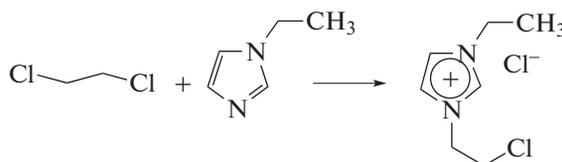


Схема 2. Синтез хлорида 1-хлорэтил-3-этилимидазолия.

Синтез металлсодержащей ИЖ (схема 3) проводили по модифицированной методике, описанной в работе [12]. Расплавленную ИЖ – хлорид 1-хлорэтил-3-этилимидазолия (1 г) при перемешивании по каплям добавляли к водному раствору ФМК (3 г на 10 мл ледяной воды), охлажденному до 0°C . Затем водную фазу декантировали, твердый остаток сушили на воздухе.

В случае ФВК при комнатной температуре к ее водному раствору (2.6 г в 10 мл воды) при перемешивании по каплям добавляли 2.3 г расплавленного хлорида 1-хлорэтил-3-этилимидазолия. После чего водную фазу декантировали, твердый остаток сушили на воздухе.

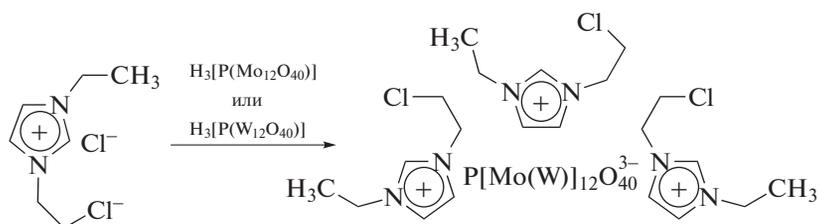


Схема 3. Синтез фосфорномолибдата и фосфорновольфрамата 1-хлорэтил-3-этилимидазолия.

Иммобилизацию фосфорномолибдата и фосфорновольфрамата 1-хлорэтил-3-этилимидазолия на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор $d_{\text{эф}} = 1 \text{ нм}$) проводили при комнатной температуре. Фосфорномолибдат 1-хлорэтил-3-этилимидазолия (1 г) растворяли в 15 мл этилового спирта, добавляли навеску $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4 г), и смесь выдерживали в ультразвуковой бане Branson-1200 в течение 15 мин. Полученный раствор декантировали, а твердую фазу – образец $\text{PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – сушили на воздухе.

Фосфорновольфрамат 1-хлорэтил-3-этилимидазолия (1.8 г) растворяли в 15 мл этилового спирта, добавляли навеску $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7.2 г) и 12 ч перемешивали на магнитной мешалке. Водную фазу декантировали, твердый образец $\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ сушили на воздухе.

Определение состава и структуры катализаторов. Содержание молибдена и вольфрама на поверхности катализатора определяли фотометрически с использованием пирокатехина, образующего в присутствии сульфата натрия и едкого натрия устойчивое комплексное соединение с молибдатом и вольфрамом [13, 14]. Анализируемый образец катализатора 3 ч нагревали в концентрированной серной кислоте (1 мл) при 100°C . После охлаждения полученный раствор перенесли в мерный цилиндр и разбавили дистиллированной водой до 10 мл. Затем его нейтрализовали водным раствором NaOH до значения pH 6. Раствор пирокатехина готовили следующим образом: к 50 мл 0.4%-ного раствора едкого натра в мерном цилиндре прибавляли 1.5 г сульфата натрия. После растворения соли при перемешивании прибавили 1 г пирокатехина и довели объем раствора дистиллированной водой до 100 мл.

Для фотометрического определения молибдена готовили смесь, содержащую приготовленные описанным выше способом 2 мл раствора молибденовой кислоты и 10 мл раствора пирокатехина, и измерили ее оптическую плотность при 420 нм. Количество вольфрама определяли по аналогичной методике, измеряя оптическую плотность при 350 нм. Электронные спектры регистрировали на приборе HR4000CG-UV-NIK (“Ocean Optics”).

Информацию о молекулярном составе соединений и их распределении по поверхности катализаторов получали методом масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ). Масс-спектры для исследуемых образцов регистрировали в режиме RN Per Mix на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером (длина волны 337 нм, энергия 110 мкДж), масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации отрицательных ионов с использованием рефлектрона. Идентификацию кластерных ионов по изотопному рас-

пределению проводили с использованием программы-симулятора IsoPro [15].

Кислотные свойства катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) на сорбционном анализаторе УСГА-101 (“Унисит”). Образец прокаливали в токе сухого гелия при 150°C , затем охлаждали до комнатной температуры. Адсорбцию аммиака (разбавленного азотом в соотношении 1 : 1) проводили в течение 30 мин при 60°C . Физически сорбированный аммиак отдували в токе гелия при 100°C в течение 1 ч. Эксперименты по ТПД NH_3 проводили в интервале температур $60\text{--}600^\circ\text{C}$ в токе сухого гелия (скорость подачи 30 мл/мин). Скорость нагрева составляла $8^\circ/\text{мин}$.

Проведение каталитических экспериментов и анализ продуктов. Измерение каталитической активности иммобилизованных ИЖ проводили для трех следующих модельных процессов.

Окисление тиюфена пероксидом водорода в изооктане. В термостатированный реактор помещали 10 мл модельной смеси (1 мас. %, 0.076 М раствор тиюфена в изооктане), 0.08 г катализатора и окислитель – 35 или 50% пероксида водорода в разных количествах (от 0.4 до 0.8 мл). Содержимое реактора перемешивали при нагревании ($50\text{--}70^\circ\text{C}$), по необходимости отбирая пробы на анализ из жидкой фазы.

Идентификацию органических соединений в реакционной смеси проводили с методом ЯМР. Спектры регистрировали на приборе Bruker Avance 600 при комнатной температуре. Продукты, содержащиеся в водной фазе, анализировали методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II. Диапазон сканирования масс – m/z 50–3000. Измерения выполнены в Отделе структурных исследований ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (авторы благодарят к.х.н. с.н.с. ИОХ А.О. Чижова за помощь в регистрации и трактовке данных масс-спектрометрии).

Количественный анализ жидкой фазы в реакционной смеси осуществляли методом ГЖХ на приборе “Кристалл 4000” с набивной колонкой $l = 2 \text{ м}$ с неподвижной фазой SE-30 (неполярный силикон), детектор – ПИД. Содержание тиюфена и продуктов его окисления определяли в режиме линейного программирования при температурах $90\text{--}220^\circ\text{C}$ методом внутреннего стандарта.

Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции $180\text{--}360^\circ\text{C}$, полученной на Рязанском НПЗ. В реактор с рубашкой, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 10 мл топлива (общая сера – 8800 ppm), 53–111 мг катализатора и 1.13 мл окислителя (35%-ный пе-

Таблица 1. Состав, метод получения и каталитические свойства образцов в модельной реакции (10 мл раствора тιοфена в изооктане, 0.08 г катализатора, 0.4 мл 35% H₂O₂)

№	Катализатор	Метод получения	Содержание металла в катализаторе, мас. %	Максимальная конверсия тιοфена, %
1	PMo–SiO ₂	Ковалентное связывание	4.5	45
2	PW–SiO ₂		12	51
3	PMo/Al ₂ O ₃	Адсорбция	2	53
4	PW/Al ₂ O ₃		6	66

роксид водорода). Смесь перемешивали в течение 3 ч при температуре 60°C. После этого для удаления продуктов окисления нефти и остатков катализатора смесь промывали в следующей последовательности: водой, дважды 95%-ным раствором диметилформамида в воде, снова водой (во всех случаях объемные соотношения 1 : 1).

Окислительное обессеривание “синтетической нефти”, полученной экстракцией горючего сланца (пос. Сланцы-2 Ленинградской обл) в прямогонном бензине (фракция 40–160°C). Экстракционный пиролиз сланца подробно описан в работе [16]. Сырье (10 мл, содержание общей серы – 1375 ppm), 5–17 мг катализатора и 0.2 мл окислителя (35%-ный пероксид водорода) помещали в термостатированный реактор. Смесь перемешивали в течение 3 ч при 60°C. Очистку продукта осуществляли по методике, аналогичной описанной для второго модельного процесса. Анализ топлива проводили рентгенофлуоресцентным методом на рентгеновском флуоресцентном спектрометре “СПЕКТРОС-КАН МАКС” (M-049-S/98).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и физико-химические характеристики катализаторов. Результаты определения содержания Mo и W на поверхности синтезированных катализаторов, полученные методом спектроскопического анализа, приведены в табл. 1.

Согласно представленным данным, концентрация металла на поверхности катализатора зависит от метода получения и природы носителя, причем метод I позволяет повысить содержание металла. Возможно, это связано с большей величиной удельной поверхности силикагеля по сравнению с Al₂O₃,

Использование различных носителей и методов синтеза влияет также и на структуру ионов на поверхности – данные, полученные методом масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией, представлены ниже. На рис. 1а и 2а приведены масс-спектры исходных ФМК и ФВК.

Из этих данных следует, что пики в масс-спектрах ФМК (рис. 1а) соответствуют ионам PMo₁₁O₃₅⁻, PMo₉O₃₃⁻, PMo₈O₃₀⁻, PMo₅O₁₈⁻,

PMo₄O₁₆⁻. В масс-спектре ФВК (рис. 2а) наблюдаются пики ионов PW₁₂O₄₀⁻, PW₇O₂₀⁻, PW₆O₁₇⁻, PW₅O₁₅⁻, PW₄O₁₄⁻, PW₃O₁₂⁻, PW₂O₅⁻, PW₀⁻.

Масс-спектры катализаторов, полученных I методом, представлены на рис. 1б и 2б.

Из сравнения спектров 1а и 1б видно, что при формировании катализаторов на поверхности SiO₂ в случае молибденовых производных происходит разрушение гетерополикислоты (ГПК) и образование полимолибдатов, которые в масс-спектрах проявляются в виде отрицательных ионов: Mo₂O₇⁻, Mo₄O₁₂⁻, Mo₅O₁₃⁻ [8]. В то же время в структуру W-содержащего катализатора металл входит в виде анионов ГПК, что видно из сравнения спектров 2а и 2б. Кластерные составы исходной ФВК и ее имидазольного производного на силикагеле близки: в масс-спектре последнего присутствуют пики ионов фосфорновольфраматы, содержащие до 12 ионов металла.

На поверхности модифицированного Al₂O₃ анионы ГПК более стабильны. Доказательством наличия ГПК в катализаторах PMo/Al₂O₃ и PW/Al₂O₃ являются пики ионов в масс-спектрах, соответствующие крупным кластерам: PMo₆O₂₁⁻, PMo₅O₁₈⁻, PMo₄O₁₅⁻, PMo₃O₁₂⁻ (рис. 1в), PW₈O₂₈⁻, PW₁₀O₃₄⁻, PW₁₂O₄₀⁻ (рис. 2в). Однако из сравнительного анализа спектров чистой ФМК и образца PMo/Al₂O₃ видно, что при образовании последнего происходит частичное разрушение крупных частиц – кластерные ионы содержат не более 6 атомов Mo, в то время как в масс-спектре чистой ФМК фиксируются ионные кластеры с 12 атомами Mo. В случае образования ИЖ на основе ФВК (образец PW/Al₂O₃) подобной деструкции анионов не наблюдалось – в спектре присутствуют пики крупных ионных кластеров, содержащих 10–12 атомов W. Эти результаты согласуются с данными литературы о большей стабильности ФВК в сравнении с ФМК и разрушении анионов ГПК при нанесении ФМК на поверхность γ-Al₂O₃ [17, 18].

Таким образом, из анализа масс-спектров катализаторов, полученных разными методами, следует, что на поверхности γ-Al₂O₃ удается зафиксировать имидазольные производные ГПК

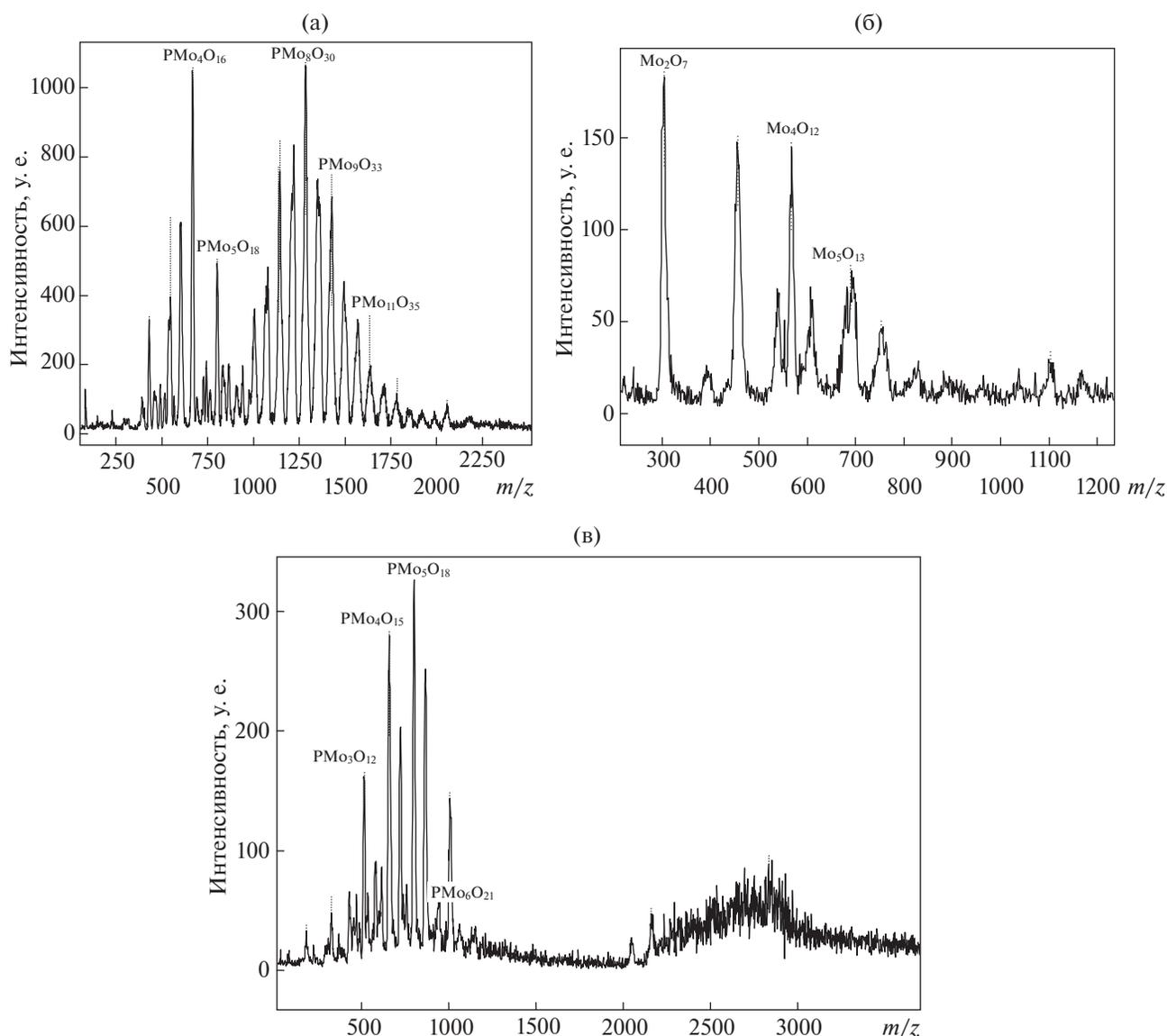


Рис. 1. Масс-спектры ПАЛДИ ФМК (а), катализаторов PMo-SiO_2 (б) и $\text{PMo/Al}_2\text{O}_3$ (в) в режиме регистрации отрицательных ионов.

без кардинального разрушения анионов. Возможно, это связано с особенностями синтеза методом адсорбции — в этом случае стадия формирования металлосодержащей ИЖ предшествует нанесению ее на поверхность. При использовании силикагеля образование катализатора происходит путем взаимодействия ГПК с ИЖ, уже иммобилизованной на носителе, и в этом случае происходит полное разрушение анионов ФМК и частичное — ФВК, в полном соответствии с известным из литературы рядом устойчивости гетерополикислот [17].

Кислотные свойства катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , характеризовали методом ТПД. Кривая ТПД для образца PMo-SiO_2 достигает максимума при 156°C , в случае $\text{PMo/Al}_2\text{O}_3$

он смещен в область более высоких температур (200°C), что говорит о наличии в нем более сильных кислотных центров. Суммарная кислотность для образца $\text{PMo/Al}_2\text{O}_3$ составляет 65 мкмоль/г катализатора, для PMo/SiO_2 — 59 мкмоль/г . Для сравнения были проведены аналогичные измерения для чистых носителей. Оказалось, что исходный SiO_2 сорбирует около 20 мкмоль/г аммиака, т.е. иммобилизация ИЖ приводит к росту количества кислотных центров (вероятнее всего брэнстедовских) на поверхности. В то же время суммарная кислотность чистого Al_2O_3 составляет 285 мкмоль/г , при этом кривая ТПД достигает максимума при 220°C . Таким образом, нанесение ИЖ на поверхность этого но-

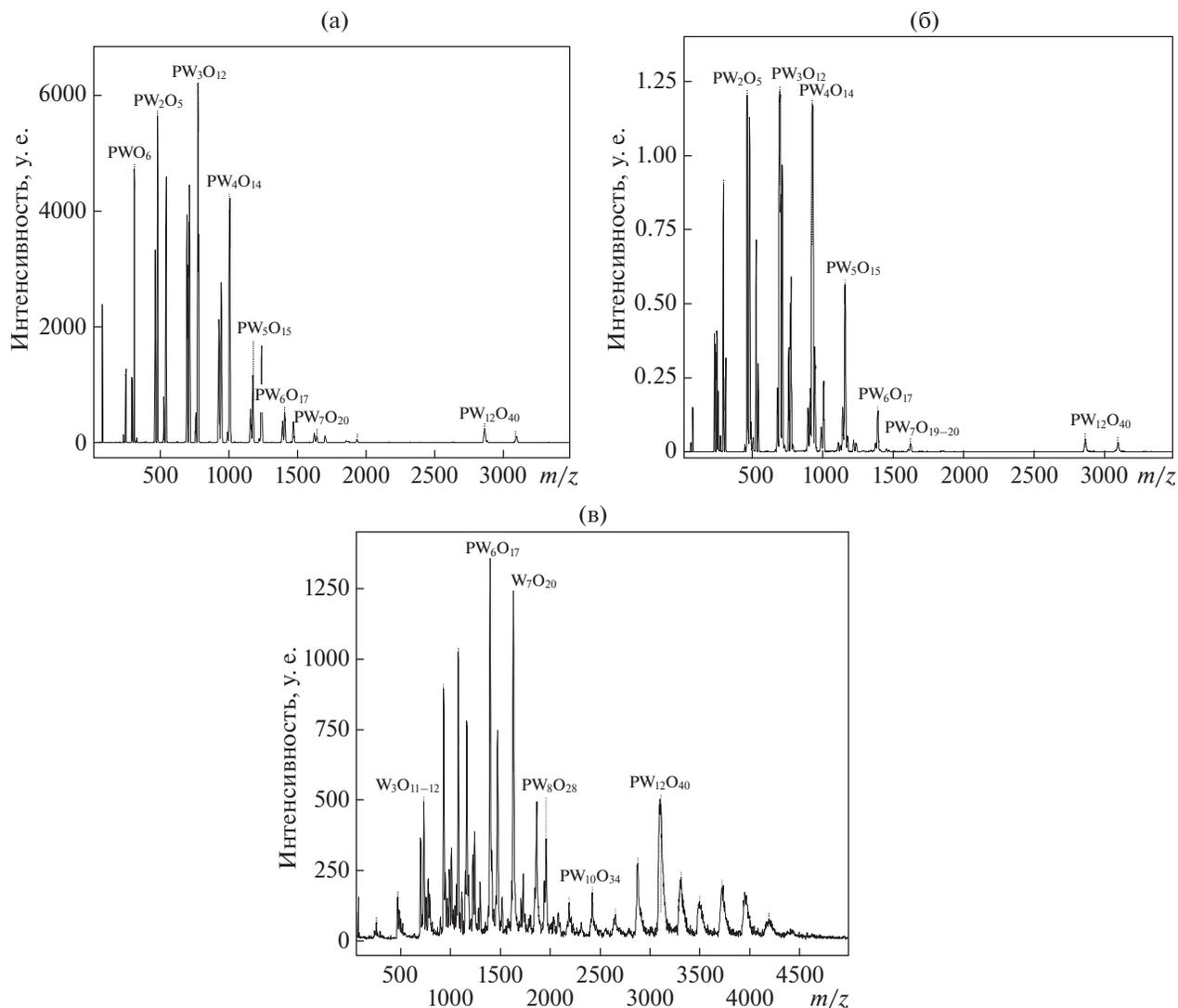


Рис. 2. Масс-спектры ПАЛДИ ФВК (а), катализаторов $PW-SiO_2$ (б) и PW/Al_2O_3 (в) в режиме регистрации отрицательных ионов.

сителя приводит к значительному (в 4 раза) уменьшению кислотности.

Сравнение активности и стабильности катализаторов в окислении тиофена. Для определения активности и стабильности синтезированных катализаторов был проведен ряд экс-

периментов по окислению модельного субстрата – тиофена. Окисление тиофена, согласно литературным данным [5, 19–23], протекает по проведенной ниже схеме 4 через промежуточное образование сульфоксида и сульфона:

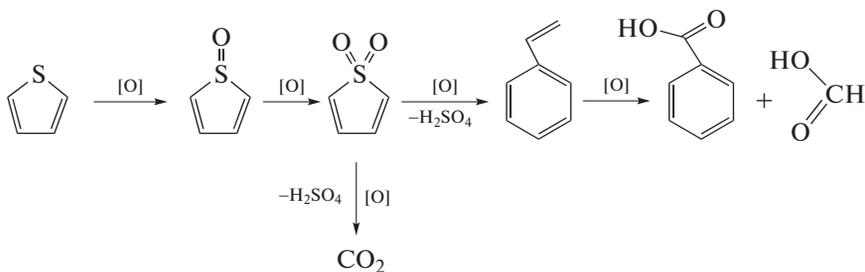


Схема 4. Окисление тиофена под действием пероксида водорода.

Реакция может протекать с образованием сульфат-аниона и бензойной кислоты или, при более глубоком окислении, углекислого газа. Данные по активности полученных нами катализаторов в модельной смеси 1 приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Во избежание глубокого окисления тиюфена (до CO_2 и H_2SO_4), на начальном этапе работы мы использовали мольное соотношение $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{S}] = 5$. Однако, как видно из рис. 4, максимальная конверсия тиюфена в этих условиях не превышала 65%. Чтобы понять причину остановки реакции, мы проанализировали органическую и водную фазу реакционного раствора различными методами. По данным ПМР и ЯМР C^{13} , в органической фазе содержался лишь исходный тиюфен и растворитель. Анализ методом масс-спектрометрии с ИЭР не обнаружил в водной фазе карбоновые кислоты – возможные продукты при развитии реакции по пути образования стирола. Добавление в водную фазу хлорида бария привело к выпадению белого осадка сульфата и, возможно, карбоната бария. Такие результаты позволяют заключить, что в данных условиях происходит глубокое окисление тиюфена, что, как следует из стехиометрии реакции, требует не менее 10-кратного избытка пероксида водорода по отношению к тиюфену. Следует отметить, что в данной серии экспериментов мы использовали одинаковые навески катализаторов для того, чтобы оценить возможный вклад кислотных свойств носителя в каталитическую активность полученных образцов. Такое предположение следует из анализа данных литературы [5, 23]. Действительно, для тиюфеновых производных известно положительное влияние брэнстедовских кислотных центров при гетерогенном проведении каталитического окисления [23]. Также добавление кислот (чаще всего муравьиной или уксусной) в реакционный раствор способствует более глубокому протеканию процесса в гомогенных или бифазных системах [24, 25]. Однако, как видно из табл. 1 и данных ТПД, изменение кислотных свойств не оказало заметного влияния на активность образцов, что свидетельствует о преобладающей роли природы аниона в катализе на иммобилизованных ИЖ.

Как видно из рис. 3, наибольшую активность в первом цикле проявил катализатор $\text{PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный методом адсорбции. Однако при его испытаниях в нескольких последовательных циклах конверсия тиюфена значительно уменьшилась, в то время как катализатор $\text{PMo}-\text{SiO}_2$ оказался гораздо стабильнее. Достаточно стабильным оказался и катализатор $\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, кроме того, во втором цикле его активность значительно выросла, что свидетельствует о разработке катализатора. Для катализаторов, полученных ковалентным связыванием, этот эффект также имел место, однако в меньшей степени.

Из двух вольфрамовых катализаторов меньшую скорость реакции в первом цикле показал катализатор $\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такой результат можно было бы связать с низким содержанием в нем вольфрама по сравнению с катализатором $\text{PW}-\text{SiO}_2$ (табл. 1). С другой стороны, как следует из данных табл. 1, катализатор $\text{PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержал минимальное количество Mo (2 мас. %), но при этом показал активность выше, чем катализатор $\text{PMo}-\text{SiO}_2$ со значительно более высоким содержанием металла. Такой эффект – обратное влияние содержания молибдена в гетерогенных композициях на их активность в окислении тиюфеновых производных – известен из литературы [26]. Возможно, повышенное содержание металла ускоряет разложение пероксида водорода – процесс, конкурирующий с целевой реакцией.

Влияние температуры на скорость окисления тиюфена также имеет сложный характер. На примере катализатора $\text{PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ мы исследовали эту зависимость в интервале $50-70^\circ\text{C}$ и обнаружили, что конверсия тиюфена достигает максимума при $60-65^\circ\text{C}$. Такую зависимость можно объяснить тем, что низкая температура не позволяет достичь оптимальной активности катализатора, а высокая – увеличивает скорость разложения окислителя. Оптимум процесса достигается в узком интервале температур.

Для достижения более полной конверсии тиюфена мы использовали 50%-ный раствор H_2O_2 при мольном соотношении с тиюфеном около 10. Чтобы уменьшить возможное влияние побочной реакции разложения пероксида и увеличить эффективность его использования, мы применили способ дробной загрузки H_2O_2 (0.4 мл + 0.4 мл через 3 ч). Такой прием известен в литературе, посвященной пероксидному окислению различных

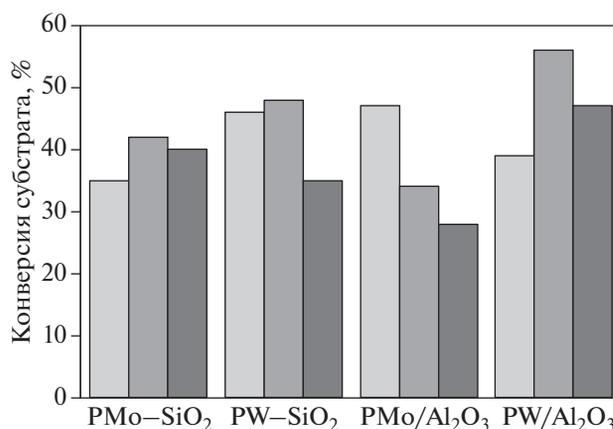


Рис. 3. Стабильность катализаторов, иммобилизованных на Perlkat и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в трех последовательных циклах. Начальные условия процесса: $m_{\text{кат}} = 0.08$ г, $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{S}] = 5$, 3 ч, 60°C .

Таблица 2. Суммарная конверсия тиофена (%) при различных способах загрузки пероксида (10 мл раствора тиофена в изооктане, 0.08 г катализатора, 0.8 мл 50% H_2O_2)

Время, ч	Конверсия тиофена, %			
	PMo-SiO ₂		PW-SiO ₂	
	0.8 мл H_2O_2	0.4 мл + 0.4 мл H_2O_2	0.8 мл H_2O_2	0.4 мл + 0.4 мл H_2O_2
1	45	40	52	47
3	58	69	69	70
6	66	86	75	88

Таблица 3. Суммарная конверсия серосодержащих производных (%) в нефтяном сырье (мольное соотношение Mo(W) : H_2O_2 : S 1 : 6 : 100)

Катализатор	Конверсия в дизельной фракции	Конверсия в “синтетической нефти”
PMo-SiO ₂	42	85
PW-SiO ₂	50	73
PMo/Al ₂ O ₃	86	82
PW/Al ₂ O ₃	64	47

субстратов [27, 28]. Полученные нами данные приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, использование дробной загрузки H_2O_2 оказалось эффективным – таким путем удалось повысить конверсию тиофена практически до 90%.

Ряд активности катализаторов в нефтяном сырье приведен в табл. 3. Наилучшим образом в окислении дизельной фракции проявили себя катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃, причем, самым активным оказался катализатор, полученный из ФМК, с низким содержанием металла на поверхности.

В случае экстракта сланца катализаторы на основе производных молибдена показали наилучшие результаты вне зависимости от природы минерального носителя. В целом, из сравнения модельных растворов видно, что в “синтетической нефти”, полученной из горючего сланца, все катализаторы, за исключением последнего, проявляют высокую активность. Такая особенность этой модельной смеси, возможно, связана со структурой содержащихся в ней сероорганических соединений. Действительно, обработку сланца проводили при повышенных температурах в отсутствие окислителей, таких как кислород воздуха. В этих условиях возможно частичное превращение тиофеновых соединений в соответствующие сульфиды, которые значительно легче окисляются пероксидом водорода под действием Mo- и W-содержащих катализаторов [5, 16].

Таким образом, сравнительный анализ катализаторов на основе иммобилизованных металл-

содержащих ИЖ показал, что ряд активности определяется природой субстрата. При высоком содержании тиофена или его производных (модельные смеси 1 и 2) лучшие результаты в первом цикле показал катализатор PMo/Al₂O₃, полученный методом адсорбции, на основе ФМК на оксиде алюминия. Этот катализатор содержит минимальное количество металла в форме анионов, представляющих собой фрагменты ФМК, включающие до 6 атомов Mo. Однако стабильность такого катализатора невысока. Более стабильными оказались катализаторы на основе ФВК, содержащие крупные фрагменты гетерополианионов. Кроме того, стабильным, однако менее активным, оказался катализатор на основе ФМК, полученный методом ковалентного связывания и содержащий полимолибдаты, образовавшиеся в результате деструкции ГПК в ходе синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-01995), ООО “НИКСА” и Gercelia Limited.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fehrmann R., Riisager A., Haumann M. (ed.)*. Supported ionic liquids: fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2014. P. 473
2. *Li M., Zhang M., Wei A., Zhu W., Xun S., Li Y., Li H. // J. Molec. Catal. A: Chemical* 2015. V. 406. № 1–2. P. 23.
3. *Shi X.Y., Wei J.F. // J. of Molec. Catal. A: Chemical*. 2008. V. 280. № 1–2. P. 142.
4. *Elaheh Kowsari*. Recent Advances in the Science and Technology of Desulfurization of Diesel Fuel Using

- Ionic Liquids. // in "Ionic Liquids – New Aspects for the Future". Ed. Jun-ichi Kadokawa. 2013. Chapter 11. P. 706.
5. Анисимов А.В., Тарханова А.В. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 4. С.32.
 6. Shi X., Han X., Ma W., Wei J., Li J., Zhang Q., Chen Z. // J. of Molecular Catalysis A: Chemica. 2011. V. 341. № 1–2. P. 57.
 7. Zhang J., Wang A., Li X., Ma X. // J. Catal. 2011. V. 279. № 2. P. 269.
 8. Тарханова И.Г., Анисимов А.В., Вержичинская С.В., Буряк А.К., Зеликман В.М., Гантман М.Г. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 178 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 2. P. 158.
 9. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T. // Energy and Fuels. 2000. V. 14. № 6. P. 1232.
 10. Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Zelikman V.M. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 470. № 1. P. 81.
 11. Shi X.Y., Wei J.F. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 2008. V. 280. № 1. P. 142.
 12. Sasaki Y., Ushimaru K., Iteya K., Nakayama H., Yamaguchi S., Ichihara J. // Tetr. Lett. 2004. V. 45. № 52. P. 9513.
 13. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 304.
 14. Бусев А.И. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. С. 128.
 15. Буряк А.К., Сердюк Т.М. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 369.
 16. Кардашев С.В., Лысенко С.В., Егзарьянц С.В., Тарханова А.В., Незнанов В.Е., Анисимов А.В., Карханов Э.А. // Химия и технология топлив и масел. 2015. Т. 6. С. 3.
 17. Kozhevnikov I.V. // Chem. Reviews. 1998. V. 98. № 1. С. 171.
 18. 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. № 1. P. 366.
 19. Sampanthar J.T., Xiao H., Dou J., Nah T. Y., Rong X., Kwan W. P. // Applied Catal. B: Environm. // 2006. V. 63. P. 85.
 20. Chen L., Guo S., Zhao D. // Chin. J. Chem. Eng. 2007. V. 15. № 4. P. 520.
 21. Zhang B., Jiang Z., Li J., Zhang Y., Lin F., Liu Y., Li C. // J. Catal. 2012. V. 287. P. 5.
 22. Kong L., Li G., Wang X. // Catal. Lett. 2004. V. 92. № 3–4. P. 163.
 23. Kong L., Li G., Wang X. // Catal. Today. 2004. V. 93. № 3–4. P. 341.
 24. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T. // Energy and Fuels. 2000. V. 14. № 6. P. 1232.
 25. Al-Shahrani F., Xiao T., Liewellyn S.A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G. // Green M.L.H. Appl. Catal. B: Environmental. 2007. V. 73. № 3–4. P. 311.
 26. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 253. № 1. P. 91.
 27. Bi Y., Zhou M., Hu H., Wei C., Li W., Zhen K. // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 72. № 1. P. 73.
 28. Pai Z.P., Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Kanazhevskiy V.V., Prikhod'ko I.Y., Chesalov Y.A. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2010. V. 332. P. 122.