

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Есева Екатерина Андреевна

**Аэробное каталитическое обессеривание нефтяных фракций в
присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов**

02.00.13 – нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Акопян Аргам Виликович

Москва – 2022

Оглавление

| | |
|---|----|
| 1. Введение..... | 5 |
| 2. Литературный обзор..... | 10 |
| 2.1. Взаимодействие кислорода с органическими субстратами..... | 10 |
| 2.2. Прямое аэробное обессеривание | 12 |
| 2.2.1 <i>Использование альдегидных добавок</i> | 12 |
| 2.2.2 <i>Использование инициаторов</i> | 15 |
| 2.3. Каталитическое аэробное обессеривание..... | 18 |
| 2.3.1. Металлсодержащие каталитические системы..... | 18 |
| 2.3.1.1. <i>Благородные металлы</i> | 18 |
| 2.3.1.2. <i>Оксиды металлов</i> | 20 |
| 2.3.1.2.1. Смешанные оксиды переходных металлов | 21 |
| 2.3.1.2.2. Нанесенные оксиды металлов..... | 23 |
| 2.3.1.3. <i>Полиоксометаллаты</i> | 24 |
| 2.3.1.3.1. Полиоксометаллаты как катализаторы | 26 |
| 2.3.1.3.2. Имобилизованные полиоксометаллаты..... | 27 |
| 2.3.1.4. <i>Комплексы переходных металлов</i> | 30 |
| 2.3.1.5. <i>Металлокомплексные органические катализаторы</i> | 32 |
| 2.3.2. Безметалльные каталитические системы..... | 33 |
| 2.3.2.1. Материалы на основе углерода..... | 34 |
| 2.3.2.2. Нитрид бора | 35 |
| 2.4. Выводы из литературного обзора | 36 |
| 3. Экспериментальная часть | 38 |
| 3.1. Реактивы и углеводородное сырье..... | 38 |
| 3.2. Аналитическое оборудование..... | 39 |
| 3.3. Синтез полиоксометаллатов типа Кеггина..... | 41 |
| 3.3.1. Синтез $STA_3[PW_{12}O_{40}]$ | 41 |
| 3.3.2. Синтез $STA_5[Co^{III}W_{12}O_{40}]$ | 41 |
| 3.3.3. Синтез $STA_6[Co^{II}W_{12}O_{40}]$ | 42 |
| 3.3.4. Синтез $STA_5[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]$ | 43 |
| 3.3.5. Синтез $STA_3[PMo_{12}O_{40}]$ | 44 |
| 3.3.6. Синтез $STA_6[Co^{II}Mo_{12}O_{40}]$ | 44 |
| 3.3.7. Синтез $STA_5[PMo_{11}Co(H_2O)O_{39}]$ | 44 |
| 3.4. Синтез полиоксометаллатов типа Андерсона..... | 45 |
| 3.4.1. Синтез $STA_3[X(OH)_6Mo_6O_{18}]$, где X = Fe, Cr, Co | 45 |

| | |
|--|-----|
| 3.4.2. Синтез $(NR_4)_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ | 45 |
| 3.5. Синтез иммобилизованных полиоксометаллатов | 46 |
| 3.5.1. Синтез носителей типа MCM-41 и SBA-15 | 46 |
| 3.5.2. Функционализация носителей | 46 |
| 3.5.3. Синтез нанесенного полиоксометаллата | 47 |
| 3.5.4. Синтез иммобилизованного полиоксометаллата | 48 |
| 3.6. Методика приготовления модельного топлива | 50 |
| 3.7. Методика проведения аэробного окисления модельного топлива | 50 |
| 3.8. Методика аэробного обессеривания реального сырья | 51 |
| 3.8.1. Методика проведения обессеривания дизельной фракции | 51 |
| 3.8.2. Методика проведения обессеривания вакуумного газойля | 51 |
| 4. Обсуждение результатов | 52 |
| 4.1. Синтез катализаторов и их физико-химические исследования | 53 |
| 4.1.1. Катализаторы на основе полиоксометаллатов структуры Кеггина и Андерсона | 53 |
| 4.1.2. Гетерогенные катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона | 63 |
| 4.1.2.1. Синтез носителей | 64 |
| 4.1.2.2. Нанесение полиоксометаллатов типа Андерсона | 66 |
| 4.1.2.3. Иммобилизация полиоксометаллатов типа Андерсона | 69 |
| 4.2. Аэробное окисление углеводородного модельного топлива | 81 |
| 4.2.1. Природа полиоксометаллата | 82 |
| 4.2.2. Роль металлического иона в полиоксометаллате | 84 |
| 4.2.3. Влияние природы катиона | 85 |
| 4.2.4. Исследование влияния условий процесса на конверсию субстрата | 86 |
| 4.2.5. Природа сернистого субстрата | 90 |
| 4.2.6. Условия дезактивации катализатора | 91 |
| 4.2.7. Природа растворителя | 94 |
| 4.3. Гетерогенные катализаторы на основе полиоксометаллата типа Андерсона | 95 |
| 4.3.1. Исследование влияния условий окисления на конверсию субстрата | 100 |
| 4.3.2. Природа серосодержащего соединения | 104 |
| 4.3.3. Изучение повторного использования и регенерации катализатора | 105 |
| 4.3.4. Предполагаемый механизм реакции аэробного обессеривания | 109 |
| 4.3.5. Аэробное окисление ДБТ в присутствии конкурентной среды | 110 |
| 4.4. Аэробное обессеривание реального нефтяного сырья | 111 |
| 5. Заключение | 115 |
| Основные результаты и выводы | 116 |
| Список сокращений | 117 |

| | |
|----------------------------|-----|
| <i>Благодарности</i> | 118 |
| 6. Список литературы..... | 119 |

1. Введение

Актуальность темы исследования.

Сера и различные соединения на ее основе являются токсичными и коррозионно-активными, а также каталитическими ядами для большинства процессов нефтепереработки, поэтому их содержание в топливе строго регламентируется экологическими стандартами, принятыми во многих странах [1, 2]. Традиционным способом обессеривания нефтяных фракций является гидроочистка, основанная на гидрогенолизе сераорганических соединений до насыщенных углеводородов и сероводорода под действием водородсодержащего газа при высокой температуре и давлении [3, 4]. Технология гидроочистки широко используется в промышленности в связи с высокой эффективностью удаления меркаптанов, сульфидов и дисульфидов. Однако при усложнении нефтяного сырья наблюдается существенный рост содержания конденсированных производных тиофена, для которых технология гидроочистки становится неэффективной и нерентабельной [5, 6].

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется развитию альтернативных безводородных методов обессеривания, включающих адсорбционное, экстракционное, био- и окислительное обессеривание [7-12]. Среди перечисленных методов наиболее перспективным является метод окислительного обессеривания, эффективно справляющийся с не реакционно-активными сернистыми соединениями при относительно мягких условиях процесса (менее 150°C и 1 атм). Важным аспектом в окислительном обессеривании является выбор окислителя, который должен быть доступным, дешевым, безопасным и экологичным. Наблюдаемая тенденция по ежегодному увеличению концентрации серы в добываемом сырье приводит к росту потребления количества окислителя, что отрицательно сказывается на экономической составляющей такого процесса при использовании широко известного и распространённого пероксида водорода [13]. Вследствие чего разработка окислительного обессеривания нефтяных фракций альтернативным окислителем – кислородом воздуха – является актуальной.

Для реализации процесса аэробного обессеривания известны различные каталитические системы, в том числе на основе оксидов металлов, комплексов переходных металлов, металлоорганических каркасов, углеродных материалов и т.д., при этом наиболее мягкие условия реакции окисления, наибольшая вариабельность и модификация структуры возможны для полиоксометаллатов, которые в последнее время приобретают все большую популярность в качестве катализаторов окислительного обессеривания. Следует отметить, что в литературе в основном полиоксометаллаты используются в сочетании с чистым молекулярным кислородом и требуют длительного времени контакта, поэтому разработка

катализаторов на основе полиоксометаллатов, которые позволяли бы проводить окисление серосодержащих соединений кислородом воздуха за короткий промежуток времени и низкой температурой является актуальной задачей.

Степень разработанности темы диссертации.

В диссертационной работе систематизированы научные исследования в области аэробного окислительного обессеривания как модельного топлива, так и нефтяных фракций кислородом в качестве окислителя, опубликованных до 2021 года включительно. Исходя из литературных данных, для реализации процесса окислительного обессеривания применяют различные каталитические системы, в том числе на основе полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона, содержащие атомы неметаллов в качестве гетероатомов. Следует отметить, что известные катализаторы на основе полиоксометаллатов позволяют проводить окисление в мягких условиях (температура до 130°C), но при этом требуется длительное время проведения процесса (до 4-8 часов). Ключевой недостаток использования изученных полиоксометаллатов заключается в использовании чистого молекулярного кислорода, что дорого и небезопасно из-за низких пределов воспламеняемости топливовоздушных смесей.

Целью настоящей работы является разработка высокоэффективных катализаторов аэробного окисления серосодержащих соединений на основе металлзамещенных полиоксометаллатов, а также исследование закономерностей процесса обессеривания модельных и реальных топлив в присутствии синтезированных катализаторов. В соответствии с указанной целью в работе были поставлены **следующие задачи**:

- Синтезировать металлзамещенные полиоксометаллаты структуры Кеггина и Андерсона, исследовать их состав и строение комплексом физико-химических методов;
- Синтезировать полиоксометаллаты, нанесенные на мезопористые материалы типа MCM-41 и SBA-15 с использованием различных подходов к иммобилизации активной фазы, а также изучить состав и строение полученных катализаторов с использованием комплекса физико-химических методов;
- Исследовать закономерности окисления сернистых субстратов кислородом воздуха в присутствии металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона;
- Исследовать закономерности аэробного окисления серосодержащих субстратов в присутствии катализаторов, содержащих полиоксометаллаты, нанесенные на мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15 с использованием различных способов иммобилизации;
- Изучить активность синтезированных катализаторов в аэробном окислительном обессеривании реальных образцов нефтяных фракций.

Объекты и предмет исследования.

- Полиоксометаллаты типа Кеггина и Андерсона.
- Катализаторы, содержащие полиоксометаллаты, нанесенные на мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15 и их функционализированные производные.
- Аэробное окисление серосодержащего модельного топлива.
- Окислительное обессеривание нефтяных фракций кислородом воздуха.
- Нефтяные фракции: прямогонная дизельная фракция (Новошахтинский НПЗ исходное содержание общей серы - 6100 ppm), негидроочищенный вакуумный газойль (Московский НПЗ, исходное содержание серы 14800 ppm).

Методология и методы исследования.

Полиоксометаллаты типа Кеггина и Андерсона, а также мезопористые носители синтезированы по стандартным методикам, описанным в литературе. Синтезированные катализаторы и их промежуточные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, элементный анализ, твердотельный ЯМР на ядрах Si^{29} и C^{13} , рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Состав серосодержащих модельных смесей до и после реакций окисления проанализированы методом газовой хроматографии. Анализ нефтяных фракций на общее содержание серы выполнен с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного метода.

Научная новизна.

Впервые проведено систематическое исследование каталитической активности металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона в реакции аэробного окисления серосодержащего модельного топлива кислородом воздуха в качестве окислителя. Продемонстрирована высокая каталитическая активность кобальтмолибденовых структур полиоксометаллатов в реакции аэробного окислительного обессеривания. Впервые разработана гетерогенно-каталитическая система на основе иммобилизованных полиоксометаллатов типа Андерсона на функционализированной поверхности мезопористого носителя. Впервые проведено детальное исследование каталитической активности разработанных систем в зависимости от способа иммобилизации, структуры носителя и природы функциональной группы. Выявлено влияние температуры, скорости подачи окислителя, дозировки катализатора, исходного содержания и природы сернистого субстрата в процессе аэробного окисления на конверсию серосодержащего соединения в зависимости от типа катализатора. Показана возможность аэробного обессеривания реальных нефтяных фракций с использованием катализаторов на основе

полиоксометаллатов. Продемонстрирована высокая активность разработанных гетерогенных катализаторов в окислении дизельной фракции с достижением высоких значений сероочистки и минимальным воздействием на углеводородный состав. Установлено, что разработанный катализатор на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона на модифицированной имидазолом поверхности SBA-15 является наиболее эффективным в каталитическом окислении серосодержащих соединений кислородом воздуха, как в модельной смеси, так и в нефтяных фракциях.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Определены основные закономерности окисления сераорганических соединений в углеводородном сырье в зависимости от условий проведения процесса. Практическая ценность работы заключается в том, что показана принципиальная возможность обессеривания реальных нефтяных фракций кислородом воздуха в присутствии разработанных каталитических систем на основе полиоксометаллатов. Определена природа наиболее активного полиоксометаллата, способы иммобилизации для разработки высокоэффективного и стабильного катализатора аэробного обессеривания.

Полученные результаты работы могут быть использованы при реализации технологии окислительного обессеривания различных фракций нефти кислородом воздуха в качестве окислителя. Настоящая диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-9033.

Положения, выносимые на защиту:

- Кобальтсодержащие структуры полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона, модифицированные органическими катионами, проявляют наибольшую каталитическую активность в реакции аэробного обессеривания серосодержащего модельного топлива;
- Катализаторы, содержащие иммобилизованные полиоксометаллаты на поверхности функционализированного имидазолом носителя, обладают высокой эффективностью и стабильностью с сохранением каталитической активности до 5 циклов окисления-регенерации;
- Оптимальными условиями аэробного окисления сернистых субстратов являются температура 120°C, дозировка катализатора 0,2 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч, время 1 ч.
- Синтезированные каталитические системы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона позволяют проводить процесс аэробного окислительного обессеривания реального углеводородного сырья с достижением высоких значений сероочистки.

Личный вклад автора. Автором работы проведен анализ литературных данных с последующей систематизацией в обзоре. Лично выполнен синтез всех представленных материалов и проведена серия каталитических экспериментов, обработка и интерпретация комплекса физико-химических анализов, как разработанных катализаторов, так и полученных экспериментальных данных. Автор принимал участие в постановке целей и задач, решаемых в данной работе, а также в формировании и подготовке материалов к публикации в научной печати и представлении докладов по теме диссертации на конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах вклад автора является основополагающим.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия», и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на следующих конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "ЛОМОНОСОВ-2018", "Ломоносов-2021", 75-я Международная молодежная научная конференция "Нефть и Газ 2021", 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», XII Российская конференция "Актуальные проблемы нефтехимии".

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из следующих разделов: введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 69 рисунков и 25 таблицы. Список литературы включает 196 наименований.

2. Литературный обзор¹

В химической промышленности молекулярный кислород как окислитель применяется в многотоннажном производстве многих важных нефтехимических продуктов. Например, синтез этилен оксида в присутствии солей серебра, фенола в так называемом «кумольном» процессе, для получения терефталевой кислоты из *para*-ксилола с использованием смеси солей марганца и кобальта, Вакер-процесс, основанный на окислении олефинов до альдегидов и кетонов, катализируемый солями палладия, и так далее [14]. Перечисленные примеры подтверждают высокую потребность в реализации аэробного окислительного обессеривания углеводородного сырья по причине высокой экономичности и экологичности данных процессов [15].

2.1. Взаимодействие кислорода с органическими субстратами

Известно, что кислород в основном состоянии является триплетным и имеет два неспаренных электрона с параллельными спинами на разных π - орбиталях. Органические молекулы в свою очередь обладают синглетным состоянием и характеризуются спаренными электронами с антипараллельными спинами. Это означает, что прямая реакция молекулярного кислорода и органического субстрата, особенно содержащая атом серы, невозможна вследствие спинового запрета [16]. Химическая инертность молекулы кислорода обусловлена не только электронной конфигурацией, но и высокой энергией связи O-O, из-за сложности разрыва которой протекание окислительной реакции при нормальных условиях затруднено.

Для осуществления окислительного процесса молекулярный кислород может быть активирован действием внешнего источника энергии: УФ-излучение, магнитное поле, электрический разряд, а также путем химического воздействия с использованием различных катализаторов [15, 17]. Преимущество применения каталитических систем для активации окислительного процесса с участием кислорода заключается не только в способности ускорять протекание реакции, но и повышать селективность по продуктам реакции окисления.

Аэробное каталитическое окисление делится по принципу механизма активации окислителя и включает следующие типы [18]:

¹При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1) Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. – 2020. – Т.60. – № 5. – С. 586-599

1. Ферментативное окисление на основе модели монооксигеназы. Эти реакции моделируются с применением природных ферментов, например цитохрома P450, катализирующего оксигеназные процессы в живых организмах, и требуют присутствия со-восстановителей (альдегидов, спиртов).

2. Свободнорадикальное окисление. Реакция основана на автоокислении углеводородов, в ходе которого образуются пероксидные радикалы, инициирующие процесс окисления различных субстратов.

3. Окисление координированного субстрата с участием иона металла. В этом случае при контакте молекулярного кислорода с металлом образуется диоксочастица, выступающая в качестве источника активного кислорода для окисления субстрата.

Общая схема, представленных механизмов активации, изображена на рисунке 1.

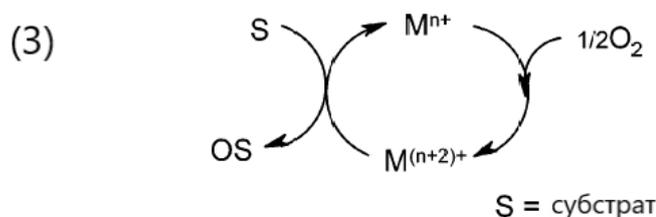
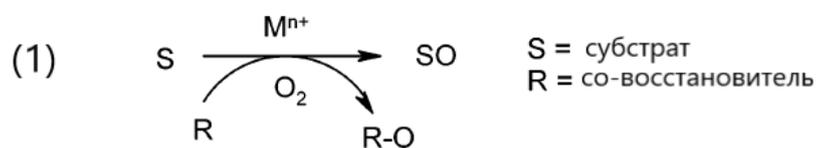


Рисунок 1. Механизмы активации молекулярного кислорода по данным [15]

Применение ферментов для аэробного окислительного обесщелачивания ограничено в виду высокой их стоимости, сложности получения молекул, а также трудности создания условий для протекания окислительного процесса, идентичных в живом организме. Предпочтительными являются механизмы активации кислорода по второму и третьему типу, использование которых подробно рассматривается на примерах различных каталитических систем и без них в следующих разделах.

2.2. Прямое аэробное обессеривание

2.2.1 Использование альдегидных добавок

Использование так называемых жертвенных агентов (“sacrificial agent”) – альдегидных добавок, расходующихся в процессе реакции на формирование ацильных радикалов при взаимодействии с кислородом воздуха, основано на процессе автоокисления углеводородов. Генерирование активных кислородсодержащих частиц, включающее образование промежуточных ацильных и пероксирадикалов, приводит к получению пероксикислот – сильных окисляющих агентов, выступающих в качестве окислителя сернистых субстратов до соответствующих сульфоксидов и сульфонов (рис. 2). Впервые такой простой метод аэробного обессеривания применили для окисления органических сульфидов различного строения в работе [19] еще в конце XX века. Окислительная система, состоящая из 2-метилпропаналя и молекулярного кислорода, позволила полностью окислить сульфиды до сульфоксидов с высокой селективностью и сульфонов с почти количественным выходом в мягких условиях окисления (комнатная температура, 1 атм). Продолжением работы этой же группы исследователей является окисление гидроочищенного дизельного топлива с общим содержанием серы 448 ppm системой изобутиральдегид – молекулярный кислород с последующей экстракционной и адсорбционной очисткой [20]. В ходе работы было достигнуто снижение содержания серы до 77 ppm после стадии окисления и промывки ацетонитрилом, и до 31 ppm после дополнительной адсорбционной очистки.

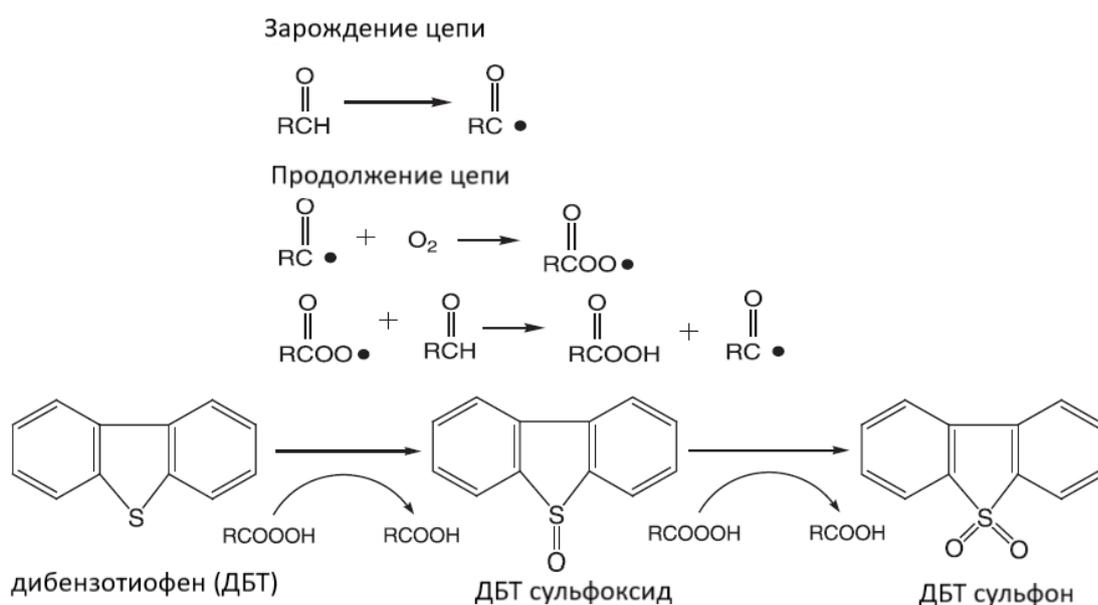


Рисунок 2. Схема окисления ДБТ с использованием альдегидных добавок [20]

Для повышения скорости образования радикалов и сокращения индукционного периода процесса автоокисления авторы работы предложили добавление радикального инициатора - *трет*-бутилгидропероксида в вышеуказанную окислительную систему [21]. Синергетический эффект трехкомпонентной системы, содержащей изобутилальдегид, *трет*-бутилгидропероксид и кислород воздуха, позволил получить очищенное дизельное топливо с ультранизким содержанием серы 13 ppm при 60°C в течение 45 мин.

Для повышения растворимости кислорода воздуха в углеводородной среде в работе использовали γ -бутиролактон в качестве растворителя [22]. Показана двойственная природа γ -бутиролактона в процессе экстракционно-окислительного обессеривания. Сообщается, что указанный растворитель способствует улучшению контакта фаз субстрат-окислитель, а также интенсификации процесса окисления вследствие побочного окисления лактона кислородом воздуха с образованием активных частиц, являющихся источником активного кислорода. Эффективность такого подхода показана на окислении дизельного топлива, в результате которого достигнуто полное удаление сернистых соединений из сырья при 140°C в течение 4 часов.

Исследование гомогенных и гетерогенных кобальтсодержащих катализаторов в аэробном окислительном обессеривании в комбинации с пентаналем впервые продемонстрировано в работе [23]. Реакции окисления алифатических и ароматических сульфидов проведены в присутствии растворимых в дихлорметане ацетилацетонатных комплексов кобальта (II) и продукта сополимеризации комплекса с акриламидом как гетерогенного катализатора. В случае обеих систем показаны высокие конверсии и селективность по сернистым субстратам при комнатной температуре и атмосферном давлении. Аналогичный подход в выборе каталитической системы показан авторами работы [24], где в качестве катализаторов синтезировали ненасыщенные ацетилацетонатные комплексы меди (II), никеля (II) и железа (III).

Эффективное окисление циклических сульфидов в системе альдегид-кислород в присутствии катализаторов неорганической природы показано в работах [25-27]. Сообщено о влиянии природы переходного металла (Co, Mn, Ni, Cu) и природы алифатических альдегидов на конверсию ДБТ [28]. Экспериментальные данные показывают, что оптимальными катализаторами являются соли на основе кобальта (II), в частности ацетаты и хлориды, и добавки альдегидов с длиной углеводородной цепи 6-10 атомов углерода (например, *n*-октаналь), в присутствии которых удается достичь 98% степени удаления серы из коммерческого дизельного топлива при 40°C в течение 16 часов в сочетании с экстракционно-адсорбционной очисткой. Предполагаемый механизм реакции окисления сернистых соединений основан на активации кислорода солями переходных металлов с

последующим автоокислением альдегидов, описанным выше [29] (рис. 3). Как сообщают авторы, ключевая роль металлов заключается в инициировании радикального процесса, а также способности влиять на кинетику поглощения кислорода в углеводородной среде, количество которого резко изменяется в зависимости от природы используемого металла.

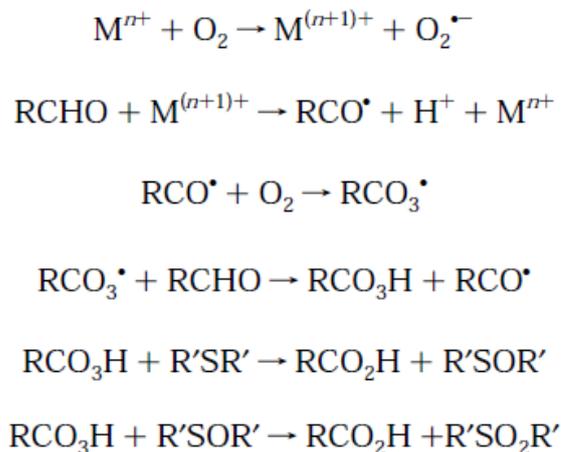


Рисунок 3. Механизм окисления сульфида в системе альдегид-кислород-металл [28]

Было обнаружено применение полиядерных комплексов переходных металлов в качестве катализаторов окисления модельного дизельного топлива [29-31]. Гетерополиоксометаллаты - широко известные катализаторы аэробного окисления, которые привлекают внимание наличием высокоактивного полиметаллического каталитического центра, позволяющего существенно снизить расход альдегидных добавок. Например, изучен диоксидованадиевый комплекс никеля состава $[Ni_2(C_2O_4)(dpa)_4][(C_4H_6O_4)(VO_2)]_2 \cdot 2[CH_3OH]$ (где $dpa=2,2'$ -амин дипиридина) [29] в аэробном окислении производных ДБТ в комбинации с изобутиральдегидом, в присутствии которого достигается полное удаление ДБТ и его диметилзамещенного производного в течение 4 и 5 часов, соответственно. Благодаря гетерогенной природе синтезированный катализатор может быть повторно использован в течение трех циклов без потери активности. Амфифильные катализаторы, содержащие полианионы типа Кеггина и четвертичные аммонийные катионы состава $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]$ [30] и $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_3[PW_9Mo_3O_{40}]$ [31], играют роль межфазного переносчика, облегчая перенос реагентов между двумя несмешивающимися фазами. Как утверждают авторы, длина углеводородной цепи четвертичного аммонийного катиона влияет на формирование мицелл в эмульсионной системе, что впоследствии отражается на каталитической активности [30, 32].

Улучшить масс-диффузионную кинетику реакции можно за счет повышения гидрофобности катализатора: так, в работе предложили инкапсулирование полиоксометаллата в металлоорганические каркасы [33]. Нанокристаллический материал

был приготовлен путем гидротермального синтеза и имеет отличительную особенность, связанную с пористой структурой. Поры каркаса служат наноструктурированным реактором окисления ДБТ, который легко адсорбируется в порах материала и взаимодействует с активированным каталитическим центром полиоксометаллата, окисляясь до сульфона. Катализатор состава $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\{\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_2\}_6[\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, известный как NENU-9, полностью окисляет ДБТ в декалине в присутствии окислительной системы, состоящей из изобутилальдегида и кислорода, при 80°C в течение 90 мин. Легкое отделение и промывка катализатора от продуктов окисления дает возможность повторно использовать его в течение нескольких циклов.

В продолжении исследования гетерогенно-каталитических систем аэробного обессеривания были разработаны адсорбционно-окислительные методы, включающие применение различных сорбционных материалов. Так, в работе для окисления 2-хлордиэтилсульфида использовали нанесенный на мезопористые материалы оксид ванадия [34]. Идея авторов заключалась в увеличении скорости генерирования пероксикислоты, образованной из пропаналя, под действием ванадия, инициирующего процесс автоокисления. Изучение наноуглеродных материалов в окислительной системе октаналь-воздух проводили в работе [35]. Результаты показывают, что в относительно мягких условиях (60°C, 1 атм) можно достигнуть 99% удаление ДБТ в присутствии оксида графена (GO) и технического углерода (mCB), модифицированного азотной кислотой.

Аэробное окислительное обессеривание, проведенное в вышеописанных работах, имеет ряд преимуществ: мягкие условия окисления, короткое время реакции (до 2 часов), а также отсутствие металлов в небольшом числе работ. Однако, рассмотренные системы предполагают добавление жертвенных реагентов в ходе процесса окисления, что отражается на существенном повышении стоимости такой технологии. Кроме того, процесс автоокисления носит радикальный характер, в связи с чем велик вклад протекания различных конкурирующих реакций окисления, отражающихся на низкой селективности окислительного процесса. Также стоит отметить об образовании кислот как побочных продуктов, обладающих коррозионно-активными свойствами, что сказывается негативным образом на оборудовании. Основным недостатком каталитических систем в приведенных выше работах является невозможность их регенерации.

2.2.2. Использование инициаторов

Алкилпероксиды и алкилгидропероксиды относят к числу широко известных окислителей, активно применяющихся в реакциях окислительного обессеривания модельного серосодержащего топлива [36-39]. Использование *трет*-бутилгидропероксида,

гидропероксида изопропилбензола, пероксида циклогексанона и *трет*-амилгидропероксида как эффективных маслорастворимых окислителей сернистых соединений, исключая проблему разделения двухфазной системы, рассмотрено в работах [40-43]. Однако их высокая стоимость, сложности с хранением и транспортировкой в виду воспламеняемости и взрывоопасности ограничивают их промышленное применение. Решением проблемы является использование органических пероксидов в качестве инициаторов цепных свободно-радикальных процессов, генерирующих радикальные частицы из третичных и вторичных атомов углерода, присутствующих в углеводородных фракциях. Инициирование процесса позволяет повысить скорость реакции автоокисления углеводородов в результате снижения энергии активации окислительной реакции и индукционного периода. Кроме того, количество алкилгидропероксидов для зарождения радикального процесса требуется сотые доли процента, что значительно снижает стоимость процесса [44].

Интересный пример использования N-гидроксифталимида (NHPI) как дешевого и экологичного инициатора реакции окисления ДБТ молекулярным кислородом представлен в работе [45]. Показано, что N-гидроксифталимид под действием кислорода генерирует гидропероксидные радикалы, выступающие в качестве активного кислорода для окисления ДБТ. Для улучшения масс-диффузионных процессов авторы предложили комбинировать окислительный и экстракционный процесс путем добавления ионной жидкости в систему. Сочетание экстракции и окисления в присутствии NHPI приводит к исчерпывающему удалению ДБТ за 3 часа при температуре 120°C и давлении 3 атм. Предполагаемый механизм реакции изображен на рисунке 4.

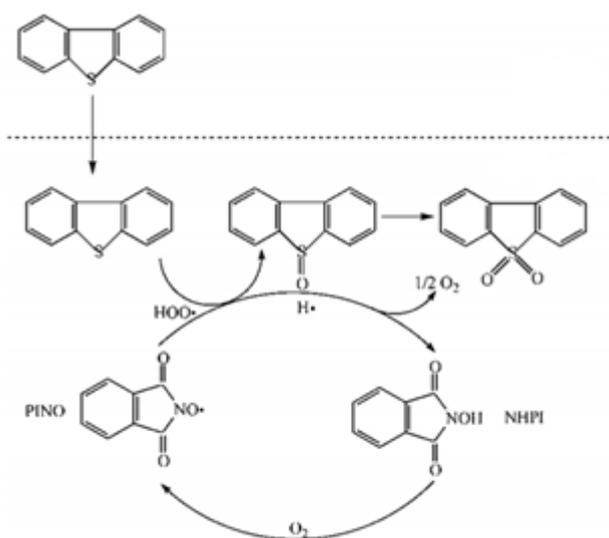


Рисунок 4. Механизм экстракционно-окислительного процесса в присутствии N-гидроксифталимида по данным [45]

Во избежание нежелательного расхода введенного инициатора или его разложения по действием металлических примесей авторы следующей работы проводили селективное окисление серосодержащих соединений алкилгидропероксидами, генерируемыми *in situ* при взаимодействии *n*-октана с кислородом воздуха [46]. Генерирование алкилгидропероксидов позволило эффективно окислить ДБТ, конверсия которого достигла 98% через 4 часа при 140°C и 4 атм. Присутствие конкурентной среды при окислении ДБТ в модельном топливе не оказало существенного влияния на этот процесс. Данное заключение открыло перспективное направление аэробного окислительного обессеривания реального углеводородного сырья для следующих исследователей [47-48]. Авторы работы осуществили аэробное окисление прямогонной керосиновой фракции при температуре 200-220°C в реакторе барботирующего типа в присутствии воды с последующим применением метода фракционной дистилляции [47]. Впервые авторами была показана возможность получения очищенного топлива с содержанием серы менее 0.05% некаталитическим методом аэробного окисления без использования дорогостоящих добавок.

Каталитическое окисление сернистых соединений в реальном углеводородном сырье генерируемыми *in situ* алкилгидропероксидами продемонстрировано в работе [48]. В качестве катализатора для генерирования алкилгидропероксидов использовали оксид меди (II), а в качестве катализатора, повышающего селективность окисления сернистых соединений за счет координации – оксид молибдена (VI). Коммерческое керосиновое топливо с общим содержанием серы 520 ppm и коммерческое дизельное топливо, содержащее 41 ppm серы, были испытаны в качестве реального нефтяного сырья. На первом этапе проводили генерацию пероксидов путем барботирования кислорода воздуха через топливо при постоянном перемешивании и температуре 100-140°C. Второй этап включал каталитическое окисление серосодержащих соединений сгенерированными гидропероксидами при температуре 85°C. Последний этап заключался в удалении окисленных продуктов адсорбционной очисткой цеолитами. Как сообщают авторы, скорость генерации гидропероксидов сильно зависит от температуры и снижается в следующем ряду 120°C > 140°C >> 100°C, в то время как скорость окисления сернистых соединений имеет иную закономерность и уменьшается в порядке 140°C > 120°C >> 100°C. Обнаружено, что содержание алкилароматических соединений влияет на селективность окисления сернистых субстратов. Высокие значения активного кислорода в дизельном топливе обусловлены большой долей ароматических соединений, содержащихся в нем, а небольшая степень обессеривания (80%) свидетельствует об их расходе на конкурентные реакции окисления углеводородных компонентов. В керосиновой фракции содержание ароматических

соединений в сравнении с дизельным топливом значительно ниже, вследствие чего количество активного кислорода также имеет небольшое значение, это позволяет достигнуть более эффективное и в то же время селективное окисление серосодержащих соединений, степень удаления которых превышает 90%.

Таким образом, рассмотренное аэробное окислительное обессеривание с использованием добавок на основе альдегидов и инициаторов непригодны для их практического применения ввиду их дороговизны и нежелательного расхода на побочные реакции. Строгий контроль температурного режима, чистоты реагентов и отсутствия металлических примесей также ограничивает их использование. Генерирование активных частиц *in situ* без добавок инициатора позволяет существенно снизить стоимость процесса. Однако такой подход связан с энергетическими затратами в виде высоких температур для ускорения процесса автоокисления углеводородов из-за наличия индукционного периода [12]. Высокая температура проведения процесса и отсутствие контроля содержания активного кислорода в реакционной среде приводит к конкурентным реакциям окисления, что отражается на ухудшении качества получаемого углеводородного сырья.

2.3. Каталитическое аэробное обессеривание

Известны примеры реализации процесса прямого аэробного окисления при температурах 80-180°C и атмосферном давлении [49]. В основном в приведенных примерах окисление катализируется неокислительными катализаторами, промотированными переходными металлами. Применение таких каталитических систем позволяют существенно снизить температуру реакции и индукционный период активации кислорода.

2.3.1. Металлсодержащие каталитические системы

2.3.1.1. Благородные металлы

Металлы платиновой группы являются хорошо известными низкотемпературными катализаторами окисления олефинов и спиртов, образующие вследствие координации молекулярного кислорода на их поверхности высокоактивные интермедиаты – металлперокси-частицы [50]. Благодаря своей превосходной способности активировать кислород благородные металлы, являясь высокоактивными катализаторами, широко применяют в различных реакциях аэробного окисления, особенно в области аэробного окислительного обессеривания.

Авторы работы [51] предложили технологию селективного превращения различных сернистых соединений в оксид серы (IV) при смешении модельного топлива с воздухом в проточном реакторе в присутствии катализаторов платиновой группы. Реакцию окисления

бензотиофена (БТ) в изооктане проводили в течение 3 часов при температуре 300°C и атмосферном давлении с достижением 99%, 98% и 95% конверсии при тестировании в качестве катализаторов 1,5%Pt/CeO₂, 2,8%Au/CeO₂ и 1,5%Pd/CeO₂, соответственно. Обнаружено, что уменьшение температуры до 250°C в реакторе минимизирует побочное сжигание углеводородного топлива, однако при данной температуре происходит блокирование поверхности катализатора твердыми отложениями сульфитов, что приводит к его дезактивации. Детальное исследование конкурирующих процессов окисления углеводородных компонентов продемонстрировано в работе [52]. Высокоароматическое синтетическое дизельное топливо, содержащее различные серо- и азот- гетероциклические соединения, смешивали с молекулярным кислородом и нанесенным ноль-валентным палладием (Pd/C) в полупериодическом реакторе при следующих технологических параметрах: температура 50–90°C; давление 0,6–1,8 МПа O₂; время 1 – 4 ч. Хроматографические данные по анализу продуктов реакции показывают, что превалирующее значение имеет окисление алкилароматических соединений дизельного топлива и процессы олигомеризации его составляющих. Данный факт обуславливает низкую селективность процесса окисления серосодержащих соединений, максимальная степень удаления которых составила 25%. Кроме этого, было выявлено, что механизм реакции заключается в автоокислении углеводородов с формированием свободных радикалов, участвующих в процессе окисления.

Ключевой момент при аэробном окислении металлами группы платины является равномерное диспергирование и стабилизация частиц на поверхности носителя. Создание сильного взаимодействия между металлическими частицами и поверхностью носителя предотвращает вымывание и их спекание на поверхности катализатора, улучшая их каталитические характеристики. Однако создание таких взаимодействий затруднено из-за низкой поверхностной энергии и низкой энергии связывания частиц благородных металлов с носителем. Кроме того, металлические частицы, диспергированные на поверхности носителя, легко окисляются под действием кислорода, впоследствии претерпевая дезактивацию. Для улучшения стабильности наночастиц были разработаны различные подходы синтеза катализаторов [53-55]. Например, повышению термической стабильности катализатора Au/TiO₂ послужило внедрение нитрида углерода между частицами золота и носителем [53]. Обладая большей удельной площадью поверхности в сравнении с носителем, слой нитрида углерода на оксиде титана выступал в качестве связующего звена, способствующего созданию сильных взаимодействий наночастиц золота с носителем. Такая каталитическая система позволила окислить до 97% конверсии ДБТ в додекане при 120°C в течение 6 часов. Другой пример создания сильных взаимодействий металл-носитель между

наночастицами платины и носителем был показан в работе [54]. Применение гексагонального нитрида бора в качестве носителя имеет преимущества, связанные с высокой удельной поверхностью и высокой стабильностью в агрессивных реакционных средах, что обеспечивает сильные взаимодействия с диспергированными частицами. Авторы отмечают, что благодаря переносу заряда между носителем и нанесенными частицами, платина приобретает положительный заряд, что сказывается на повышении каталитической активности в реакции аэробного окисления конденсированных производных тиофена с удалением около 98%, 96%, 94% и 86% ДБТ, 4,6-ДМДБТ, 4-МБТ и БТ, соответственно, с высокой селективностью в присутствии ненасыщенных и ароматических соединений. В работе [55] сообщено о разработке катализатора Pt/V₂O₅ для промотирования реакции аэробного окисления ДБТ, особенность которого заключается в ультратонкой 2D слоистой анизотропной структуре, обладающей значительно большей удельной поверхностью, чем его кристаллический аналог. Инкапсуляция наночастиц платины на поверхности нанослоистого оксида ванадия путем коллоидного осаждения с помощью ультразвуковой обработки обеспечивает до 99% сероочистки при атмосферном давлении и температуре 110°C с возможностью повторного использования до 7 раз без потери активности.

Практическое применение катализаторов на основе благородных металлов осложнено из-за их очень высокой стоимости, ограниченной доступности и бедных ресурсных запасов. Основными недостатками при их использовании являются агломерация частиц и их высокая реакционная активность при контакте с кислородом, вызывающие дезактивацию катализатора. Применение технологий стабилизаций частиц платиновой группы на носителях различной природы является трудоемким процессом, однако их развитие имеет многообещающие перспективы.

2.3.1.2. Оксиды металлов

На замену дорогостоящим благородным металлам пришли коммерчески доступные оксиды металлов, имеющие широкое применение в качестве катализаторов в различных областях нефтехимии, в частности окислительных реакциях [56]. Крупномасштабное промышленное применение обусловлено не только их относительной дешевизной и распространённостью, но и хорошими физико-химическими характеристиками.

Определяющими факторами каталитической активности гетерогенных оксидов металлов являются, в основном, их текстурные и морфологические характеристики, а также наличие кислотных центров. Замечено, что оксиды металлов с характеристиками Льюисовской кислотности ускоряют реакции окисления тиофена [57]. Сульфатированный оксид циркония (SO₄²⁻/ZrO₂) является типичным примером катализатора, имеющего

Льюисовские кислотные центры, которые в присутствии кислорода воздуха легко генерируют сложные реакционно-активные промежуточные озониды, играющие ключевую роль в окислении тиофена. Данный метод позволяет обессеривать высокосернистые нефтяные фракции при комнатной температуре и атмосферном давлении, что является большим преимуществом перед другими каталитическими системами. Однако, в ходе экспериментальной работы было обнаружено побочное образование продуктов изомеризации и конденсации растворителя, усложняющие дальнейшую переработку и очистку углеводородного топлива.

Варьируя методики синтеза оксидов металлов, можно получать материалы с различной морфологией. Например, получены атомно-слоистые наноллисты оксида ванадия методом газовой эксфолиации [58]. Полученный материал демонстрирует высокую каталитическую способность, обеспечивая глубокое обессеривание содержащего ДБТ модельного топлива при 120°C в течение 4 часов. Аналогичный результат при идентичных условиях проведения реакции обессеривания был достигнут в присутствии наночастиц оксида ванадия, приготовленных его смешением с щавелевой кислотой непосредственно в шаровой мельнице [59]. Показано, что наличие кислородных дефектов способствует образованию супероксидных радикалов, участвующих в окислении сульфидов до соответствующих сульфонов. Из последних исследований в области аэробного окислительного обессеривания был синтезирован трехмерный упорядоченный макромезопористый оксид вольфрама (3DOM WO_x), полученный пропиткой вольфрамсодержащих прекурсоров полиметилметакрилатом [60]. Следует отметить, что приготовленный материал имеет гексагональную упорядоченную нанопористую структуру и содержит многочисленные кислородные дефекты на каркасе, наличие которых повышает скорость окисления диалкилпроизводного дибензотиофена и обеспечивает 99% конверсию за 4 часа при 120°C.

2.3.1.2.1. Смешанные оксиды переходных металлов

Работы наших соотечественников Бойкова [61, 62] и Томского [63] показали возможность окисления наиболее трудноокисляемого тиофена в присутствии смешанных оксидных ванадий-молибденовых катализаторов в реакторе проточного типа при температуре 250-350°C. Как утверждают авторы, доминирующим фактором в проявлении каталитической активности является валентное состояние химических элементов, зависящее от методики приготовления катализатора. Аналогичное заключение было сделано для каталитической системы, состоящей из оксидов меди, цинка и алюминия [64, 65]. Композитный катализатор CuZnAl был синтезирован разложением гидротальцитоподобных

соединений при различных температурах. В частности, при температуре отжига 600°C катализатор CuZnAl обладал большой удельной площадью поверхности и улучшенными окислительно-восстановительными свойствами, обусловленными наличием высокодисперсного оксида меди на поверхности катализатора, что позволило достигнуть степени обессеривания тиофена в изооктане 96% при 300°C.

Высокая температура реакции окисления ($\geq 150^\circ\text{C}$) инициирует протекание большого числа побочных реакций, негативно сказывающихся на качестве получаемого углеводородного топлива. В качестве решения данной проблемы авторы работы [66] предложили катализатор Ce-Mo-O, полученный из водорастворимых солей церия и молибдена золь-гель методом, эффективно работающий уже при температуре 80°C. Столь значительному снижению температуры активации кислорода способствуют частицы церия, генерирующие образование супероксидных частиц в относительно мягких условиях. Наиболее реакционноспособный среди конденсированных производных тиофена в присутствии Ce-Mo-O оказался ДБТ, конверсия которого достигла 100% через 6 часов, далее 4,6-ДМДБТ через 8 часов окислительной реакции. Степень удаления БТ не превысила 97% через 10 часов реакции при температуре 100°C.

Низкотемпературное аэробное окисление ДБТ также было продемонстрировано на катализаторах Co-Mo-O различной наноструктуры в работах [16, 67]. Как было сказано ранее, морфология катализатора имеет огромное влияние на его каталитическую активность, так, например, предложенные авторами наностержни и нанолисты смешанного кобальт-молибденового катализатора, показали различную скорость окисления серосодержащего субстрата. 100% конверсия ДБТ получена в реакции с нанолистами Co-Mo-O за 4 часа при 100°C, в то время как, в присутствии наностержней Co-Mo-O конверсия составила не более 50% в течение 6 часов. Наблюдаемое различие в скоростях окисления, авторы объясняют влиянием толщины нанослоя, напрямую связанного с удельной площадью поверхности. Промотирование кобальтмолибденового катализатора никелем усиливает каталитический эффект и ускоряет реакцию окисления ДБТ в 2 раза при идентичных условиях проведения реакции [68]. Такой эффект возник из-за увеличения электронной плотности на поверхности катализатора после иммобилизации частиц кобальта и никеля, которые повышают скорость активации кислорода в результате переноса электронов. Замена частиц кобальта на марганец (Mn-Mo-O) порождает частичное восстановление частиц молибдена на поверхности катализатора, провоцирующее образование поверхностных дефектов и дополнительно усиливает каталитический эффект [69]. При оптимальных условиях окисления (100°C, 1 атм, 4 часа) катализатор Mn-Mo-O обеспечивает исчерпывающее удаление из смеси ДБТ и его производных. Синергетический эффект Ni, Cu, Zn и Co представлен авторами работы, где в

качестве катализатора был синтезирован смешанный оксид MoNiCuZnCoO_x с высокой энтропией [70]. Сообщается, что полученный материал обладает не только механической прочностью и стабильностью, но и имеет каталитически активные металлические центры в высоко диспергированном состоянии. Его использование в реакции аэробного окисления модельного топлива показывает высокую активность с достижением 100% степени обессеривания при 120°C в течение 3 часов с возможностью повторного использования без значительной потери активности до 6 циклов. Кроме того, анализ высоко энтропийных оксидов металлов демонстрирует отличные показатели сопротивления к спеканию, что позволяет стабилизировать оксид молибдена как наиболее каталитически активный компонент при высокой температуре.

2.3.1.2.2. Нанесенные оксиды металлов

Главным недостатком применения оксидов металлов в чистом виде является их низкая площадь поверхности, ограничивающая каталитическую активность катализатора вследствие низкой плотности активных металлических центров на его поверхности. Для исключения этой проблемы используют инертные носители, обладающие большой площадью поверхности и повышенной механической прочностью. Нанесение оксида металла на материал носителя, как правило, проводят методом пропитки по влагоемкости с последующим прокаливанием. Такой подход приготовления гетерогенных катализаторов наиболее технически прост, что является причиной его широкого применения в промышленности. Кроме того, варьирование условий синтеза композитного материала дает возможность получать катализаторы с различными характеристиками и желаемыми свойствами. Например, методом пропитки была синтезирована серия катализаторов состава $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием металлов как активного компонента [71-73]. Все полученные материалы имеют хорошую дисперсность, хорошее распределение пор и большую поверхность, что благоприятствовало легкому удалению серосодержащих соединений из фракции легкого газойля (более 80% сероочистки при 100°C в присутствии нанесенного оксида марганца).

Идентичным методом синтезирован нанесенный оксид ванадия на мезопористую поверхность оксида кремния [74]. Высокоразвитая поверхность и пористая структура мезопористого силиката как носителя делает его особенно привлекательным в последнее время для широкого круга исследователей. В работе [75] оксид вольфрама был нанесен на магнитный мезопористый оксид кремния и испытан в реакции окислительного обессеривания. В оптимальных условиях реакции (120°C , 8 ч) было достигнуто 100%, 98% и 92% конверсии ДБТ и его моно- и диметил- замещенных, соответственно. В представленном

исследовании был предложен механизм, включающий одновременно формирование супероксидного радикала и пероксидных частиц вольфрама в качестве активных кислородных частиц, вносящих существенный вклад в окисление сульфидов. Другие обессеривающие каталитические системы, обладающие магнитными свойствами, также представлены в литературе [76, 77]. Катализатор нового типа $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3@\text{MOF-199}$, содержащий в качестве носителя гидрофобный металлоорганический каркас и оксид молибдена волокнистой структуры, продемонстрировал ультраглубокое обессеривание модельной смеси ДБТ кислородом воздуха в сочетании с экстракцией ионной жидкостью в мягких условиях окисления (50°C , 45 мин). С целью повышения стабильности та же группа ученых модифицировала вольфрамом оксид молибдена в катализаторе $\text{Fe}_3\text{O}_4@W\text{-MoO}_3@\text{MOF-199}$ и оценила его эффективность в аналогичных условиях [77]. Синтезированный материал показал значительный рост скорости окисления ДБТ (100% уже при 40°C), а также возможность рециклизации до 20 раз без существенной потери активности в сравнении с немодифицированным образцом. Особенность данного катализатора заключается в формировании стабилизирующих друг друга пероксочастиц молибдена и вольфрама, выступающих в качестве основных источников активного кислорода и быстро окисляющих ДБТ до DBTO_2 .

Сравнительно недавно был исследован графеноподобный нитрид бора (*g*-BN) в качестве носителя для катализатора аэробного окислительного обессеривания [78, 79]. Обнаружено, что наноккомпозиты на основе оксида ванадия и слоистых ультратонких наноллистов нитрида бора также проявляют высокую каталитическую активность, демонстрирующие полное удаление ДБТ при 120°C за 4 часа [79]. Высокая эффективность в обессеривании достигается благодаря высокому отношению поверхности к объему катализатора, хорошей дисперсии оксида ванадия и сильным химическим взаимодействием металл-носитель.

Таким образом, перечислены практически все известные каталитические системы на основе оксидов металлов, использующихся в реакции аэробного окисления серосодержащих соединений по сей день. Настройка каталитической активности путем модифицирования и введения добавок различной природы и управление морфологией посредством изменений методик синтеза позволяет разрабатывать металлооксидные материалы с превосходными каталитическими свойствами для реализации окислительных процессов.

2.3.1.3. Полиоксометаллаты

Перспективным направлением является использование полиоксометаллатов (ПОМ) в качестве катализаторов аэробного окисления. Полиоксометаллаты – это полиядерные

металл-кислородные кластеры, в основе которых находятся ионы переходных металлов. К уникальным свойствам полиоксометаллатов как катализаторов в различных химических реакциях относят их высокую Бренстедовскую кислотность, термическую стабильность и высокий окислительно-восстановительный потенциал [80, 81]. Способность таких структур легко активировать кислород связана с особенностью взаимодействия ионов металлов с координированными мостиковыми и концевыми группами, а также с наличием многофункционального активного центра, содержащего протоны, атомы кислорода и металлов. Простота и легкость синтеза полиоксометаллатов заключается в стехиометрическом смешении водных растворов соответствующих солей. Они образуются путем конденсации полиэдров оксидов металлов в различных геометрических расположениях (MO_x , $M = W^{VI}, Mo^{VI}, V^V, Nb^V, Ta^V$, где $x = 4 - 7$) [82]. Полиоксометаллаты представляют собой важный класс экологически безопасных катализаторов, которые можно использовать в мягких условиях для окисления ряда органических субстратов в присутствии кислорода [83].

Исследование различных структур полиоксометаллатов как катализаторов окисления серосодержащих соединений рассматривается во многих научных работах. Изучено применение полиоксометаллатов типа Кеггина [84-86], Доусона [87, 88], Андерсона [89, 90], структуры которых представлены на рисунке 5.

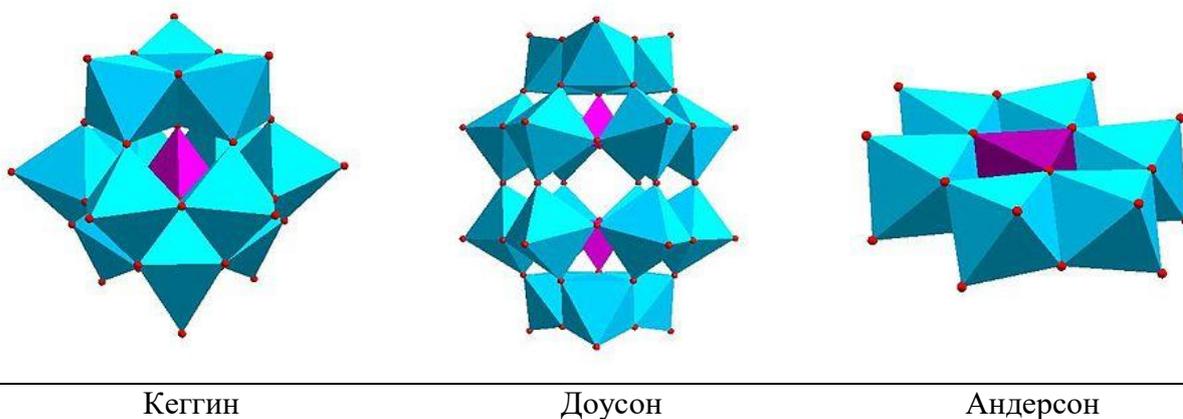


Рисунок 5. Различные структуры полиоксометаллатов [91]

Полиоксометаллаты типа Кеггина представляют собой структуру кластера, состоящего из одного центрального гетероатома, окруженного двенадцатью октаэдрами MO_6 , связанными друг с другом смежными атомами кислорода. Центральный гетероатом имеет в окружении четыре атома кислорода, вследствие чего образует форму тетраэдра. А равноудаленное положение двенадцати октаэдров от центрального тетраэдра придает всей структуре общую тетраэдрическую симметрию. Общая формула структуры типа Кеггина имеет вид $[XM_{12}O_{40}]^n$, где в качестве гетероатома (X) обычно используются атомы фосфора,

кремния или бора, а в качестве атома адденды (М) атомы переходных металлов – молибден или вольфрам.

Полиоксометаллаты типа Доусона имеют тетраэдрическую координацию центрального гетероатома, аналогичную структуре типа Кеггина. Однако структуры Доусона имеют два центральных гетероатома, окруженных восемнадцатью октаэдрами MO_6 с формированием полианиона общей формулы $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$. Фактически полиоксометаллаты типа Доусона содержат два дефектных (лакунарных) фрагмента структуры Кеггина за вычетом трех недостающих октаэдров MoO_6 .

Полиоксометаллаты типа Андерсона – это планарная структура, содержащая центральный октаэдр металл-кислород, окруженный шестью краевыми октаэдрами MO_6 . Отличительная особенность строения полианиона типа Андерсона состоит в том, что октаэдры MO_6 связаны друг с другом через ребра, образуя полость кольца, содержащую открытый восьмигранник центрального гетероатома. Общая формула полианиона типа Андерсона имеет следующий вид $[\text{X}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$.

2.3.1.3.1. Полиоксометаллаты как катализаторы

Среди широкого разнообразия типов полиоксометаллатов наибольшее количество исследований посвящено структурам типа Кеггина. Полиоксометаллаты типа Кеггина являются коммерчески доступными реагентами, более того могут быть легко синтезированы и модифицированы путем замещения гетероатома в структуре. Полученные таким образом гетерополисоединения были исследованы на предмет их каталитической активности в реакции окисления ДБТ молекулярным кислородом [92, 93]. Водорастворимый катализатор $\text{H}_8\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$, синтезированный путем частичной замены атомов молибдена на ванадий в фосфорномолибденовой кислоте, позволяет удалить до 99% БТ при 120°C, давлении 20 бар в течение 6 часов с образованием бензолсульфокислоты и далее серной кислоты как полного продукта окисления сернистого субстрата. Исследование влияния природы гетероатома, в качестве которых рассматривали молибден и вольфрам, и их количество в структуре гетерополиоксидов, было изучено в работе [94]. Обнаружено, что полиоксометаллат структуры $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ обладает наибольшей каталитической активностью из 78 синтезированных структур и демонстрирует 100% конверсию тиофена, бензотиофена и ДБТ в комбинации с ацетонитрилом при 140°C в течение 2 часов.

Большинство работ, описанных в литературе, предполагают функционализацию полиоксометаллата органическими катионами с помощью четвертичных аммонийных солей для улучшения дисперсности реакционной системы и повышения адсорбции субстрата [95-98]. Природа катиона в структуре катализатора играет важную роль, поскольку четвертичные

аммонийные соли обладают гидрофобными свойствами, минимизирующие масс-диффузионные ограничения в системе субстрат-катализатор. Для увеличения скорости реакции окисления серосодержащих соединений также были разработаны амфифильные катализаторы, образующие мицеллярные среды в ходе окислительного процесса [99-101]. Сочетание катиона четвертичной аммонийной соли, обладающего поверхностно-активными свойствами, и полианиона полиоксометаллата, позволяет сформировать супрамолекулярные обращенно-фазовые агрегаты в неполярных растворителях, в присутствии которых удается достигнуть ультраглубокого обессеривания дизельного топлива с остаточным содержанием серы не более 1 ppm [99]. А наличие пероксованадия в структуре катализатора интенсифицирует реакцию окисления ДБТ с достижением 98% конверсии за 4 часа при 70°C [101]. Было также предложено в качестве катион-формирующего агента использовать имидазол как широко распространенного структурного компонента ионных жидкостей [102]. Природа заместителей в имидазоле влияет на экстракционную емкость ионной жидкости и напрямую связана с величиной электрофильности. С одной стороны, замена протонов на большие по размеру органические катионы позволяет получить гетерогенный катализатор большой молекулярной массы, нерастворимый в реакционной среде, однако при его повторном использовании отмечены потери катализатора до 10 масс. % в течение 8-10 циклов [95, 96], что может свидетельствовать о гомогенной природе каталитической реакции, в ходе которой часть катализатора вымывается полярными продуктами реакции.

В приведенных выше исследованиях проиллюстрировано применение полиоксометаллатов как гомогенных катализаторов, демонстрирующих хорошие кислотные и каталитические свойства. Однако в ходе их применения обнаружены некоторые трудности. Низкая площадь поверхности ($<10 \text{ м}^2/\text{г}$) ограничивает доступ к активным центрам на поверхности для катализа, а хорошая растворимость в полярных растворителях приводит к трудностям отделения и повторного использования полиоксометаллатов, а также к потерям каталитически активного центра в результате его вымывания. Кроме того, в некоторых случаях следовые количества гетерополиоксокислот могут вызывать коррозию оборудования и загрязнение окружающей среды. Для преодоления ограничений и улучшения каталитических свойств были исследованы различные способы гетерогенизации каталитически активных центров на материале носителя.

2.3.1.3.2. Имобилизованные полиоксометаллаты

Гетерогенизация полиоксометаллатов может быть осуществлена с помощью метода пропитки физическим нанесением активного компонента [102-104], химической прививкой посредством электростатического взаимодействия [105-108] и инкапсуляции металлических

ионов в металлоорганические каркасы [109-111] (рис. 6)

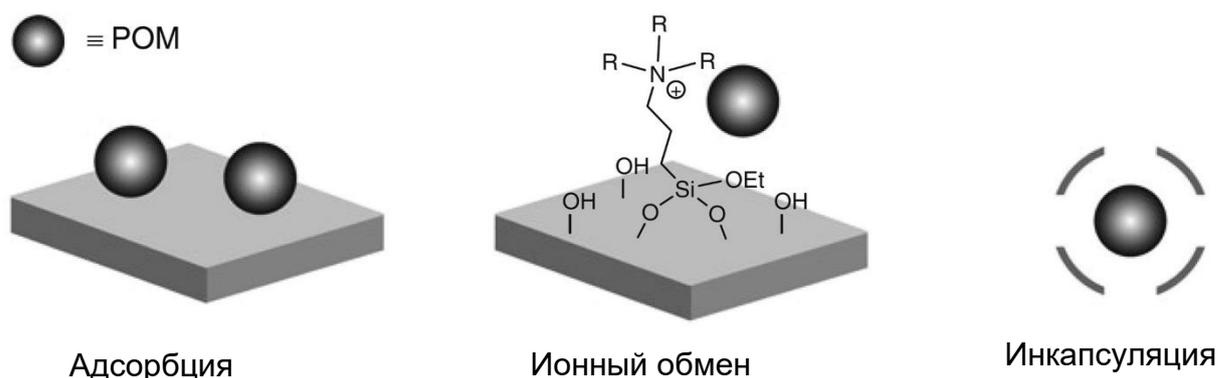


Рисунок 6. Пути гетерогенизации полиоксометаллата по данным [112]

Подходы иммобилизации полиоксометаллатов как молекулярных единиц с высокоактивными каталитическими центрами на поверхность носителя имеет потенциально большую перспективу как многообещающая стратегия синтеза высокоэффективных и высокостабильных каталитических материалов. Пропитка или химическая прививка полиоксометаллатов на инертный носитель дает возможность легко отделять катализатор от реакционной системы и повторно использовать, а также предотвратить его потери [112]. В качестве носителей наибольшее распространение получили мезопористые материалы, преимущество которых заключается в окислении алкилпроизводных бензо- и дибензотиофена без значительных диффузионных ограничений.

В работе [104] предложен катализатор на основе полиоксометаллата типа Кеггина и ионной жидкости $[(C_8H_{17})_3NCH_3]_3PMo_{12}O_{40}/\gamma\text{-MMS}$, нанесенного на поверхность магнитного мезопористого материала. Показано, что при оптимальных условиях (120°C , 1 атм) достигается полное окисление ДБТ и 4-МДБТ кислородом воздуха за 5 и 7 часов, соответственно. Содержание частиц Fe_3O_4 в структуре катализатора обеспечивает легкость отделения катализатора от реакционной системы и возможность многократной рециклизации. Однако, на четвертом цикле повторного использования обнаружено снижение конверсии ДБТ, обусловленное постепенным вымыванием с поверхности носителя каталитически активных центров. Прививка функциональных групп, способствующих образованию ионной связи и впоследствии сильному закреплению активных полиоксометаллатов, позволяет предотвратить потери при рециклизации катализатора и последующей регенерации в полярных растворителях [105-107].

Применение MOF-199 как функциональных материалов для закрепления полиоксометаллата обусловлено высокой пористостью в сочетании с высокой термической и химической стабильностью. Для создания гибридных материалов на основе MCM-41 путем

иммобилизации полиоксометаллата в металлоорганические каркасы типа MOF-199 использовали гидротермальный метод синтеза [110, 111, 113-116]. Сравнение эффективности катализаторов, приготовленных различным способом нанесения полиоксометаллата демонстрирует, что полученный материал POM@MOF-199@MCM-41 с двойным нанесением на металлоорганический каркас и мезопористый материал не только обладает наибольшей активностью (98% конверсии ДБТ против 42% конверсии на POM@MCM-41 и 61% конверсии на POM@MOF-199), но характеризуется высокой стабильностью, сохраняя каталитическую активность при повторном использовании [110]. Обнаружено, что модификация структуры Кеггина различными металлами в синтезированном катализаторе поспособствовала росту каталитической активности в реакции аэробного окисления ДБТ [113, 114]. Включение ионов кобальта в материал интенсифицирует процесс окисления ДБТ с достижением 99% конверсии при 80°C в течение 3 часов, при этом массовая загрузка полиоксометаллата не превышает 30%. Для уменьшения масс-диффузионного сопротивления и увеличения скорости реакции авторы предложили модификацию катализатора поверхностно-активными веществами $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{N}(\text{CH}_2)]_2$ -POM@MOF-199@MCM-41 [115], в присутствии которого удастся снизить температуру и время реакции до 60°C и 150 мин, обеспечивая полное удаление ДБТ из модельной смеси. Комбинация микро-/мезопористого носителя ZSM-5-MCM-41 для иммобилизации полиоксометаллата обеспечивает более высокую стабильность и эффективность катализатора [116]. Легкая регенерация (промывка метанолом) и возможность повторного использования до 7 раз без потери активности указывает на потенциальную возможность применения данных каталитических систем для обессеривания реального углеводородного сырья.

Помимо мезопористых материалов, углеродные материалы, как тип пористых носителей с высокой удельной поверхностью и регулируемой формовкой (структурой), также рассматриваются как потенциальные носители для закрепления полиоксометаллата. Основной вклад углеродных материалов заключается в высокой сорбционной емкости сернистых соединений через π - π или Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Например, в работе [117] впервые был синтезирован гидрофобный катализатор $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, нанесенный на поверхность мезопористого нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), эффективно адсорбирующего соединения серы на своей поверхности. Благодаря 3D структуре носителя достигается высокая дисперсность активных полиоксометаллатов на носителе, способствующая легкой активации кислорода воздуха для окисления ДБТ. В работе [118] сообщается о синтезе нанесенной ионной жидкости $[\text{C}_8\text{mim}]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ с ионом декаванадата на поверхности графеноподобного нитрида бора. В присутствии такого катализатора можно достичь высокой селективности окисления ДБТ в конкурентной среде, содержащей олефины

и ароматические соединения. При оптимальных условиях была получена 100% конверсия сернистого субстрата при 120°C за 4 часа.

Для иммобилизации полиоксометаллата на углеродных материалах применяют полиионные жидкости (PIL), способные формировать однородные слои на химически инертной поверхности носителя для дальнейшей ее функционализации путем простого ионного обмена. Так, в работе [108] удалось осуществить иммобилизацию полиоксометаллата на поверхности нанокристаллической целлюлозы с получением композитного материала CNC@PIL@POM, а в другой работе успешное нанесение полиоксометаллата достигнуто на графене с образованием катализатора POM/PIL/Gr [119]. Следует отметить, что PIL может быть использован в качестве прекурсора для синтеза супергидрофобного материала MoO_x/MC-600, проявляющего высокую активность в аэробном обессеривании модельного топлива [120]. Как указывают авторы PIL выступает не только в качестве источника углерода и молибдена, но и в качестве восстановителя для образования MoO_x, генерирующего кислородные вакансии на поверхности носителя. Ацетат целлюлозы в качестве дешевого носителя и полимерного материала был продемонстрирован в работе [121], где был разработан гибридный катализатор состава HPA@MOF@CA и была обнаружена его высокая эффективность в удалении ДБТ кислородом воздуха при 100°C в течение 3 часов и высокая стабильность каталитической системы в рециклизации в более чем 10 циклах без потери активности.

На основании литературных данных, рассмотренных выше, стоит отметить, что катализаторы на основе полиоксометаллатов представляют собой класс кластерных материалов, каталитические свойства которых активно обсуждаются в научном сообществе в настоящее время. Взаимодействие между концевыми группами, мостиковой координацией и ионами металлов обеспечивает легкость активации молекулярного кислорода путем инициирования автоокисления углеводородов, способствующее окислению различных сераорганических соединений.

2.3.1.4. Комплексы переходных металлов

Данный раздел включает металлокомплексы с органическими лигандами различного строения, в качестве которых наиболее активно используются макроциклические и азотсодержащие лиганды. В качестве примера в работе [122] представлены маслорастворимые комплексы меди (II) с N-октадецилдиэтаноломином в качестве лиганда как катализаторы окислительной демеркаптанизации, позволяющие осуществлять полное удаление тиолов из нефтяного сырья. В основе каталитического процесса лежит восстановление катионов меди (+2) до (+1), на металлическом центре которого

координируется меркаптан и окисляется кислородом воздуха.

Также сообщено о применении порфириновых комплексов железа (III) для селективного окисления ДБТ молекулярным кислородом [123]. Добавление маслорастворимого катализатора в реакционную систему позволило достигнуть 100% конверсии для ДБТ и 4,6-ДМДБТ за 2,5 и 3 часа, соответственно, при оптимальных условиях реакции: 120°C, 0,5 МПа и 0,1% масс. катализатора. Изучение влияния природы заместителя показало, что модификация порфиринового каркаса электро-акцепторными группами приводит к росту каталитической активности.

Огромный интерес фталоцианины металлов вызывали из-за их структурного сходства с природными гемпротеинами. Высокая способность в активации молекулярного кислорода, стабильность и богатая окислительно-восстановительная химия определили их как класс интересных катализаторов гетерогенной природы. Поразительную эффективность демонстрируют фталоцианины для процесса демеркаптанизации [124].

Обнаружено, что фталоцианины железа могут выступать в качестве катализаторов окислительного обессеривания для более трудноокисляемых сераорганических соединений [125]. Прямое окисление ДБТ молекулярным кислородом было достигнуто в присутствии тетранитрофталоцианина железа ((FePc(NO₂)₄) при 100°C и давлении 0,3 МПа в течении 2 часов. Однако при комнатной температуре катализатор обладал низкой каталитической активностью, и конверсия ДБТ составляла порядка 30% за то же время. Исчерпывающее окисление ДБТ при комнатной температуре было реализовано в присутствии фталоцианина кобальта в комбинации с ионной жидкостью [126]. Каталитическая система может быть повторно использована до 5 циклов без потери активности. Для реальной бензиновой фракции с исходным содержанием серы 1000 ppm было получено снижение серы до 30 ppm, что составляет около 97% сероочистки. Гетерогенизация металлоорганических каркасов на основе фталоцианинов позволила не только повысить устойчивость каталитических систем, но и снизить температуру окислительной реакции [127-129]. Сочетание фталоцианина церия и цеолита структурного типа ZSM-5 показывает высокую скорость окисления тиофена, достигая 99% конверсии при комнатной температуре за 6 часов [129]. Как утверждают авторы, реализация окислительного процесса при комнатной температуре возможна благодаря высокой активационной способности редкоземельных элементов, которые формируют пероксочастицы при взаимодействии с кислородом. В свою очередь цеолитные материалы, обладающие большой удельной площадью, микропористой структурой, и высокой гидротермальной стабильностью, хорошо адсорбируют сернистые соединения в порах носителя.

Среди перечисленных органических лигандов наиболее привлекательными являются

металлокомплексы салена (N, N'-бис (салицилиден)этилендиамин) из-за их простоты и легкости синтеза. Известна их высокая эффективность в связывании кислорода, что определяет их как катализаторов аэробного окисления органических субстратов. В том числе обнаружено применение смешанного кобальт-медного сален-комплекса, иммобилизованного на цеолите NaY [130]. Биметаллический материал демонстрирует высокую каталитическую активность за счет синергетического эффекта между катионами кобальта и меди.

2.3.1.5. *Металлокомплексные органические катализаторы*

Металлоорганические каркасы (MOF) представляют собой класс кристаллических пористых материалов, полученных путем взаимодействия органических лигандов с ионами металлов посредством кулоновского притяжения или координационных связей [131, 132]. В зависимости от природы металла, его координации, а также строения, геометрии и молекулярных размеров лиганда определяется кристаллическая структура, пористость и площадь поверхности материала. Особыми преимуществами металлоорганических каркасов следует признать возможность регулирования размеров пор и объема внутренних пустот. Благодаря большой площади поверхности, пористой структуре, высокой концентрации каталитических центров и высокой стабильности, позволяющей восстанавливать и многократно повторно использовать, MOF активно применяют как твердые катализаторы в различных каталитических процессах, что отражено в ряде работ об использовании подобных каркасов в реакциях аэробного обессеривания.

Интересное применение MIL-101 (Matériel Institut Lavoisier) предложили авторы работы [133]. Пористые с высокой удельной поверхностью (более 2000 м²/г) и содержанием металлов (20 масс. %) органические каркасы состава ((Cr₃F(H₂O)₂O[(O₂C)-C₆H₄-(CO₂)]₃·nH₂O) (n ≤ 25)) продемонстрировали высокую эффективность в аэробном обессеривании модельного топлива, содержащего ДБТ. Наибольшую активность показал хромсодержащий MIL-101, в присутствии которого достигается 100% конверсия ДБТ при 120°C, 1 атм в течение 20 часов. Замечено, что предварительная температурная активация MIL-101 позволяет существенно снизить энергетический барьер реакции, что дает возможность, как предполагают авторы, проводить окислительный процесс с использованием воздуха. Кроме того, высокая устойчивость полученных систем позволяет легко удалять адсорбированные продукты путем термообработки в вакууме (150°C). Модификация MIL-101-Cr нитро группами усиливают каталитическую активность аэробного окисления [134]. На основании полученных результатов был предложен радикально-цепной механизм окисления с генерацией супероксидного и гидропероксидного радикалов. Сообщено о применении тетраафульвалена в качестве органического лиганда для создания

пористого координационного полимера MUV-2 (Materials of the University of Valencia) для реакции аэробного окисления [135]. В сравнении с MIL-100 и MIL-100 железосодержащий MUV демонстрирует более высокую скорость окисления ДБТ, достигая 100% конверсию в модельном топливе и глубокую (более 98%) сероочистку в реальном дизельном топливе при 140°C и атмосферном давлении в течение 5 часов. Высокую эффективность в удалении сернистых соединений авторы связывают с наличием мезопористых каналов, что улучшает диффузию конденсированных тиофенов к активным центрам катализатора.

Высокая каталитическая активность в реакции окисления ДБТ и 4,6-ДМДБТ также была показана при добавлении ванадийсодержащего органического каркаса MFM-300 (V) [6]. Специфическая структура синтезированного материала эффективно и быстро активирует кислород в относительно мягких условиях за счет образования мостиковых атомов кислорода, локализованных на углах пористой структуры. Это обеспечивает локальную электронасыщенную поверхность катализатора, позволяя реализовывать окисление конденсированных производных тиофена с высокой скоростью. Следует отметить, что высокую эффективность катализатор MFM-300 (V) продемонстрировал как в декалине, так и в додекане, используемых в качестве углеводородных растворителей.

2.3.2. Безметалльные каталитические системы

Огромный потенциальный интерес в последнее десятилетие представляют собой безметалльные каталитические системы на основе углеродных и графеноподобных материалов (графены [136], нитриды бора или углерода [137-139], карбиды бора [140], пористые полимеры [141] и т.д.). Они рассматриваются как простые, доступные, недорогие и эффективные аналоги катализаторов для большинства важных каталитических реакций. Эти уникальные материалы можно использовать отдельно как в качестве носителя для металлов или других каталитических фаз, так и в качестве полноценного безметалльного катализатора [142]. Такое применение возможно благодаря образованию дефектов и наличию кислородсодержащих функциональных групп на углеродных слоях, ответственных за проявление каталитической активности, а также различного характера вакансий, дырок, краевых эффектов и присутствия легирующих элементов, которые могут усиливать это явление [143]. Например, слоистый карбид бора (B_4C), синтезированный путем эксфолиации с помощью шаровой мельницы, обладал большим количеством дефектов, под действием кислорода которые инициировали радикальный процесс [140]. В результате чего была достигнута 99% конверсия ДБТ при 130°C через 8 часов с возможностью повторного использования катализатора до 17 раз без значительной потери активности.

2.3.2.1. Материалы на основе углерода

Применение углеродных материалов в качестве катализаторов давно известно в различных реакциях сочетания, кислотно-основных и восстановительных реакциях. Особое внимание привлекают материалы на основе углерода из-за своих уникальных физико-химических свойств в сочетании с низкой стоимостью и коммерческой доступностью. Высокая удельная площадь поверхности, инертность по отношению к кислотам и щелочам, механическая прочность, богатая функциональными группами поверхность определенно повышают интерес многих исследователей [144]. Однако, традиционные материалы, такие как активированный уголь, графит, технический углерод, проявляют слабые каталитические свойства в окислительных реакциях, в большей степени проявляя адсорбционные свойства. Это привело к разработке графеноподобных материалов, демонстрирующих способность к активации молекул кислорода [137].

Сообщено об использовании восстановленного оксида графена как эффективного катализатора аэробного обессеривания. Высокая каталитическая активность в окислении конденсированных тиофенов с достижением конверсии более 91% при 140°C в течение 6 часов и высокая стабильность сильно выделяет его из ряда графеноподобных материалов [136]. Например, углеродные материалы, такие как оксид графита (GO), нанотрубки (CNT), фуллереноподобные структуры (OLG), высоко ориентированный пиролитический графит (HOPG) и коммерческое высокотемпературное наноуглеродистое волокно с высокой степенью графитизации (ННТ) обладают сравнительно низкой активностью и демонстрируют 36, 51, 22, 26 и 34% удаления ДБТ в идентичных условиях окисления. Исследования показали, что во время реакции молекулы кислорода взаимодействуют с атомами углерода, смежными с карбонильными группами, с образованием адсорбированного кислородного анион-радикала ($rGO-OO^{\cdot}$), при контакте ДБТ с которым происходит окисление до соответствующего сульфона. Наличие дефектов в структуре способствует формированию карбонильных групп под действием кислорода, которые играют ключевую роль в окислении сернистых соединений.

В другой работе испытали коммерческие нанотрубки углерода с различной степенью графитизации в реакции окисления ДБТ [145]. Показано, что степень графитизации играет решающую роль в проявлении каталитической активности в результате усиления процесса переноса электронов. Такой эффект происходит благодаря высокой электропроводности у материалов, обладающих высокой степенью графитизации, а полное удаление ДБТ реализуется при 150°C за 40 мин. Авторы работы привели интересное сравнение скорости окисления ДБТ в присутствии нанотрубок и широко известных катализаторов на основе

металлов и продемонстрировали, что скорость реакции окисления ДБТ для CNT ($32 \text{ мг S г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) намного выше чем у катализаторов Co-Mn ($0,15 \text{ мг S г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) и тетранитрофталоцианина железа ($0,42 \text{ мг S г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$).

2.3.2.2. Нитрид бора

Аналогом графеноподобных материалов является гексагональный нитрид бора (h-BNN), также называемый как «белый графит», к достоинствам которого можно отнести не только большую площадь поверхности, но и термическую стабильность, и высокую окислительную стойкость. Как было сказано ранее, катализаторы на основе углерода содержат структурные дефекты, отвечающие за каталитическую активность и в основном локализующиеся на краях материала. Это означает, что большая часть поверхности является химически инертной и не участвует в формировании каталитически активных центров. Эта проблема может быть решена с использованием гексагонального нитрида бора, в котором дефектные структуры могут образовываться за счет атомов бора и азота, тем самым увеличивая число дефектов на всей полости катализатора. Например, авторы работы [138] предложили синтез микро-мезопористого h-BNN путем пиролиза смеси мочевины и борной кислоты в присутствии обводненного метанола с получением двухмерной нанослоистой структуры, обладающей высокой удельной площадью ($1900 \text{ м}^2/\text{г}$), пористостью и большим количеством дефектов. Синтезированный материал проявляет высокую каталитическую активность в реакции аэробного окисления ДБТ, конверсия которого составила порядка 98% за 6 часов при 150°C . Также в работе приведены сравнительные результаты окисления в присутствии коммерческого нитрида бора, представляющий собой высоко кристаллический материал с низкой площадью поверхности ($10 \text{ м}^2/\text{г}$) и исключаящий наличие дефектов. Конверсия ДБТ в этом случае не превысила 30%. Этой же группой исследователей удалось разработать высокопористый нитрид бора за счет нанесения наночастиц цинка [139]. Доказано, что в процессе синтеза соль цинка выступает не только в качестве темплата для создания пористой структуры с большой площадью поверхности ($1579 \text{ м}^2/\text{г}$), но и направляющего реагента для искусственной генерации дефектов. Такая стратегия синтеза позволила получить высокоактивный катализатор P-BN, в присутствии которого возможно полностью окислить ДБТ из модельного топлива в мягких условиях (120°C , 6 ч) и сохранить его эффективность на протяжении 10 циклов без потери его активности. Другой подход в синтезе пористого слоистого нитрида бора продемонстрирован в работе [146], где с помощью метода газовой эксфолиации удалось снизить количество слоев и искусственно создать поры с активными центрами, что дополнительно способствовало увеличению эффективности аэробного окисления ДБТ, достигая 98% его удаления. Для повышения доли

дефектов был также испытан метод вакуумного прокаливания для нитрида бора, модифицированного атомами кислорода (BNO) [147]. Благодаря частичному разрыву связей В-О и N-N в ходе термической обработки образуются двойные вакансии, выступающие в качестве иницирующих центров для образования радикалов и тем самым способствующие окислительному процессу уже при 125°C.

Идеей легирования гетероатомами нитрида бора для усиления активации кислорода воспользовались авторы работы [148], в результате которой был получен материал BCN смешением борной кислоты, мочевины и ионной жидкости на основе имидазола путем пиролитического синтеза. Было показано, что внедрение атомов углерода в решетку BN промотирует формирование π -электронов, что повышает эффект их делокализации на поверхности катализатора. Таким образом, происходит усиление переноса электронов от материала к молекуле кислорода, интенсифицируя генерацию супероксидного радикала. Использование холинхлорида как темплата и прекурсора для синтеза BCN способствовало увеличению пористости готового материала и равномерному распределению атомов углерода [149], а одновременное легирование атомами углерода и кислорода позволило получить катализатор BCNO с высокой энтропией структуры [150]. Образование связей В-О и С-О на поверхности нитрида бора и графена ускоряет процесс переноса электронов и инициирует образование радикалов, и в присутствии BCNO достигается полное окисление ДБТ за 6 часов при 125°C.

Следует отметить, что основным недостатком графеноподобного нитрида бора (*g*-BN) связан с низкой подвижностью электронов. Этот факт сильно ограничивает его применение в аэробном окислении, однако в работе [151] была предложена иммобилизация наночастиц меди для увеличения его активности. Результаты показывают, что наночастицы меди позволяют не только повысить подвижность электронов на носителе из-за его низкого удельного сопротивления, но и увеличить устойчивость к окислению даже после выдерживания на воздухе в течение 120 дней.

2.4. Выводы из литературного обзора

Анализ литературных данных показал высокую заинтересованность и острую потребность в развитии метода окислительного обессеривания кислородом воздуха и разработке эффективных каталитических систем, позволяющих удалять сернистые соединения из углеводородного сырья с минимальными воздействиями на углеводородные компоненты. Однако большинство работ предполагает использование чистого молекулярного кислорода, что может негативно сказываться на экономическом аспекте данной технологии. Кроме того, применение чистого кислорода в качестве окислителя в

смеси с нефтепродуктами опасно из-за возможного образования взрывчатых паровоздушных смесей. В случае использования кислорода воздуха в качестве окислителя отсутствуют ограничения по его расходу, поскольку является самым доступным, дешевым, экологически-чистым реагентом и не требует специальной подготовки перед процессом окислительного обессеривания.

Разработанные на текущий момент направления для реализации аэробного обессеривания включают прямое окисление с использованием кислородсодержащих добавок, металлических систем разнообразной природы и безметалльных материалов. Применение альдегидов или органических пероксидов способствует протеканию реакции обессеривания при довольно низких температурах (менее 80°C) и высоких скоростях окисления, но высокая растворимость в углеводородной фазе затрудняет их промышленное внедрение. Безметалльные углеродные или углеродоподобные каталитические системы также имеют ограничение для их применения в нефтепереработке в виду сложности синтеза дефектных структур без использования специального оборудования. Основной недостаток металлсодержащих каталитических систем связан с дороговизной таких катализаторов. Тем не менее аэробное обессеривание реальных углеводородных фракций без применения кислородсодержащих или каталитических добавок неэффективно.

Таким образом, разработка высокоэффективного и стабильного металлсодержащего катализатора для аэробного обессеривания серосодержащего топлива является актуальной задачей. Оптимальное сочетание высокой каталитической активности в окислении кислородом воздуха и стабильности можно добиться с использованием полиоксометаллатов. Малоизученной и весьма привлекательной областью является замещенные атомами переходных металлов структуры полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона. Синтез металлзамещенных полиоксометаллатов известен и хорошо описан в литературе. Однако их применение в качестве катализаторов, особенно в области аэробного окислительного обессеривания серосодержащего углеводородного топлива, не обнаружено. В дополнение, в литературе нет систематических сведений о способах модификации и иммобилизации металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона на мезопористые носители, обладающих высокоразвитой поверхностью и диаметром пор, удовлетворяющих требования по диффузии конденсированных производных тиофена. Предложенный подход представляется новым и может привести к получению новых интересных результатов.

3. Экспериментальная часть²

3.1. Реактивы и углеводородное сырье

В работе использовались следующие реактивы: фосфорновольфрамная кислота ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, хч), фосфорномолибденовая кислота ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, хч), уксусная кислота (CH_3COOH , конц), гидрокарбонат натрия (NaHCO_3 , хч), ацетат кобальта ($\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, чда), ацетат натрия ($\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, хч), нитрат серебра (AgNO_3 , чда), вольфрамат натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хч), хлорид калия (KCl , хч), серная кислота (H_2SO_4 , конц), пероксодисульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, хч), этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, хч), ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, хч), сульфат железа ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, хч), гептамолибдат аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хч), сульфат кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хч), нитрат хрома ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, чда), ацетат никеля ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, чда), пероксид водорода (H_2O_2 , 50%), цетилтриметиламмоний бромид (СТА, ЦТМАБ, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, чда), тетраэтиламмоний хлорид ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NCl}$, чда), тетрадодециламмоний хлорид ($\text{C}_{48}\text{H}_{100}\text{NCl}$, чда), тетра-*n*-бутиламмоний бромид ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$, чда), додецилтриметиламмоний бромид ($\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NBr}$, чда), дидодецилдиметиламмоний бромид ($\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{NBr}$, чда), гексилтриметиламмоний бромид ($\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NBr}$, чда), триметилтетрадециламмоний хлорид ($\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NCl}$, чда).

Для приготовления модельного топлива: декалин (98%, Evonic), *n*-октилмеркаптан (99%, Sigma Aldrich), ди(*n*-октил)сульфид (99%, Sigma Aldrich), бензотиофен (БТ, 98%, Sigma Aldrich), 3-метилбензотиофен (5-МБТ, 97%, Sigma Aldrich), дибензотиофен (ДБТ, 98%, Sigma Aldrich), 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ, 96%, Sigma Aldrich), 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ, 95%, Sigma Aldrich).

Для синтеза МСМ-41: цетилтриметиламмоний бромид ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, 98%, Sigma Aldrich), тетраэтоксисилан (98%, Acros Organics), аммиак ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%, Сигма-Тек).

Для синтеза SBA-15: симметричный триблок-сополимер (Pluronic P123, Sigma Aldrich), тетраэтилортосиликат ($\text{SiOC}_2\text{H}_5)_4$, 99%, Sigma Aldrich), бромид 1-гексадецилтриметиламмония ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, 98%, Sigma Aldrich), соляная кислота (HCl , 36%, Химмед).

Для модификации SBA-15 и МСМ-41: *N*-метилимидазол ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99%, Sigma

² При работе над данным разделом работы использованы материалы следующих публикаций автора, в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1) Есева Е.А., Акопян А.В., Синикова Н.А., Анисимов А.В. Генерируемые *in situ* органические пероксиды в окислительном обессеривании бензиновой фракции // Нефтехимия. – 2021. – Т.61. – № 3. – С. 367-379.

2) Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts // Catalysis Communications. – 2021. – V.149. – P. 106256.

3) Eseva E. A., Lukashov M. O., Cherednichenko K. A., Levin I. S., Akopyan A. V. Heterogeneous Catalysts Containing an Anderson-Type Polyoxometalate for the Aerobic Oxidation of Sulfur-Containing Compounds // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2021. – V.60. – № 39. – P. 14154-14165.

Aldrich), (3-хлорпропил)триметоксисилан ($\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 97%, Sigma Aldrich), (3-аминопропил)триэтоксисилан ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 98%, Sigma Aldrich), толуол (C_7H_8 , 99.5%, Компонент-Реактив).

В работе были использованы прямогонная негидроочищенная дизельная фракция (содержание общей серы 6100 ppm, фракция 220-350°C, Новошахтинский НПЗ), негидроочищенный вакуумный газойль (исходное содержание серы 14800 ppm, Московский НПЗ). Экстрагент для извлечения продуктов окисления сернистых соединений в дизельной фракции - метиловый спирт (CH_3OH , хч), в вакуумном газойле - N-метилпирролидон ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, хч).

3.2. Аналитическое оборудование

Для определения и идентификации молекулярной структуры соединений, выявления типа гетерополианиона и исследования его структурных особенностей использовали ИК-спектроскопический анализ. Спектры регистрировали на приборе Nicolet "IR-2000" (Thermo Scientific) в диапазоне 4000–500 cm^{-1} с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения (приставка Multi-reflection HATR, кристалл селенид цинка - ZnSe 45°) для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Элементный анализ катализаторов на определение содержания металлов проводили на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре «ARL Perform'X» (Thermo Fisher Scientific, New Wave). Для этого порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты. Таблетку фиксировали лавсановой пленкой путем ее прижатия к кювете кольцевой оправой. Элементный анализ на определение концентрации углерода, водорода и азота в образцах проводили методом хроматографии после сжигания пробы в динамической вспышке по Дюма на приборе CHNS-анализатор Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания).

Рентгеннограммы регистрировали на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC с применением медного K_α -излучения ($\lambda = 0,154$ нм) в угловом диапазоне $2\theta = 3-50^\circ$ с шагом $0,04^\circ$ и скоростью съемки 2 град \cdot мин $^{-1}$.

Регистрацию изотерм адсорбции-десорбции азота проводили на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics) в низкотемпературной области при 77К (-196°C). Перед анализом образцы дегазировали при температуре 120°C в течение 24 ч. На основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0,05-0,2$ осуществляли расчет площади поверхности с использованием метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), а исходя из количества адсорбированного азота при $P/P_0 = 0,95$ определяли суммарный объем пор.

Структуру и морфологию поверхности синтезированных образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL JEM-2100 (200 кВ). Электронный микроскоп оснащен пушкой LaB₆ и 11-мегапиксельной камерой CCD Olympus Quemesa. Образцы для анализа получали путем диспергирования в этаноле и нанесения по каплям на углеродную сетку Lacey TEM Cu (300 mesh, Ted Pella, Inc.). Химический состав и распределение элементов в образцах исследовали методом EDX на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе EX-24065JGT. Среднее время картирования EDX - 2 часа. Микрофотографии СЭМ получали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (JEOL JIB-4501). XPS-спектры поверхностных слоев регистрировали на спектрометре OMICRON ESCA+ (OMICRON, Германия). Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживалось ниже $8 \cdot 10^{-10}$ мбар, источником излучения служил анод Al (AlK _{α} 1486,6 эВ).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si для твердых образцов исследовали на спектрометре BRUKER AVANCE-II NMR 400 WB, работающем на частотах 400,1 (¹H), 100,4 (¹³C) и 79,5 (²⁹Si) МГц с применением датчика ВМУ (вращение под магическим углом), диаметр ВМУ - ротора - 4 мм, частота вращения - 12000 Гц.

Контроль чистоты исходных растворителей и компонентов и анализ состава продуктов реакции в модельном топливе проводили методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-2000М с применением метода абсолютной калибровки. Детектор - пламенно-ионизационный, колонка – стеклянный капилляр, $l = 30$ м, $d = 0,32$ мм, жидкая фаза ZB1, программирование температуры от 150 до 300°C, газ-носитель – азот). Запись хроматограмм осуществлялась с использованием программы Хроматэк Аналитик 1.5. Расчет конверсии проводили по концентрации компонентов смеси, которая определялась по изменению относительной площади пиков субстрата и продуктов, выраженная в массовых процентах.

Анализ состава продуктов окисления растворителей, используемых для приготовления модельных смесей, осуществляли хроматомасс-спектрометрическим методом на приборе Leco Pegasus® GC-HRT 4D (2хмерная газовая хроматография с параллельным детектированием на времяпролётном масс-спектрометре и пламенно-ионизационном детекторе - GC×GC-TOFMS-FID). Температура инжектора поддерживается при 300°C, объём анализируемой пробы 0,2 мкл, гелий в качестве газа-носителя, скорость потока через колонку 1 мл/мин, обдув инжектора 3 мл/мин. Для хроматографического разделения используются два типа колонок: первая колонка - полярная, фаза Rxi-17Sil (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), вторая колонка - неполярная, фаза Rxi-5Sil (1,7 м × 0,10 мм × 0,10 мкм), линия до масс-детектора (0,6 м × 0,10 мм). Температура в пламенно-ионизационном детекторе –

340°C, скорость потока водорода – 40 мл/мин, скорость потока воздуха – 450 мл/мин, скорость поддува – 30 мл/мин. Температура ионного источника в масс-детекторе – 280°C, частота – 100 Гц, диапазон детектируемых масс – 35-520, скорость регистрации – 100 спектров/сек, энергия электронов – 70 эВ. Обработку результатов хромато-масс спектрометрического анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF (Leco).

Определение содержания общей серы в образцах реальных нефтяных фракций проводили на анализаторе серы АСЭ-2 (Буревестник). Прибор позволяет определять содержание серы в диапазоне от 7 до 50000 ppm. Погрешность измерения прибора не превышает 5%. В основе работы прибора лежит метод рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии, основанный на измерении интенсивности рентгеновского излучения серы в стандартном образце или исследуемой пробе и интенсивности рассеянного излучения углеводородной матрицы, являющейся основой образца.

3.3. Синтез полиоксометаллатов типа Кеггина

3.3.1. Синтез $\text{STA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Водный раствор фосфорновольфрамовой кислоты и водно-спиртовой раствор СТА (цетилтриметиламмоний бромид) смешивали в стехиометрическом количестве и перемешивали в течение 2 ч. Полученный осадок отделяли путем центрифугирования, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на бромид-ион в промывочном растворе и высушивали при комнатной температуре в течение 48 ч.

3.3.2. Синтез $\text{STA}_5[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$

Синтез осуществляли согласно методикам [152, 153]. Раствор А: Вольфрамат натрия массой 7 г растворяли в 142 мл воды и добавляли к 1,2 мл ледяной уксусной кислоты с получением рН раствора 7,5. Раствор Б: Ацетат кобальта массой 0,884 г растворяли в 4,2 мл воды с добавлением 1 капли ледяной уксусной кислоты. К горячему раствору А добавляли весь раствор Б и перешивали в течение 15 мин. По истечению времени цвет раствора изменился на изумрудный. Раствор в горячем виде отфильтровали через бумажный фильтр и далее вносили в горячий раствор хлорида калия (4,59 г в 10 мл воды) при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь выдерживали 15 мин и далее оставили охлаждаться до комнатной температуры. После этого наблюдали образование зеленого осадка, который отделяли от маточного раствора декантированием. Отобранный осадок (4,915 г) растворяли в 7,865 мл 2М растворе серной кислоты с получением темно-синего раствора (Раствор С). Для

синтеза $K_5[Co^{III}W_{12}O_{40}] \cdot 20H_2O$ раствор С нагревали и окисляли пероксодисульфатом калия постепенным добавлением порошка (1 г). В процессе добавления окислителя цвет раствора изменялся от темно-синего до ярко-желтого (рис. 7А). Затем реакцию смесь выдерживали при нагревании еще 10 мин при перемешивании для разложения избытка $K_2S_2O_8$. После завершения реакции раствор охлаждали в ледяной бане, где наблюдали выделение осадка, который фильтровали на стеклянном пористом фильтре под вакуумом. Желтый отфильтрованный осадок $K_5[Co^{III}W_{12}O_{40}] \cdot 20H_2O$ переносили в чашечку Петри и сушили на воздухе. Рассчитанное количество полученного полиоксометаллата (0,375 г) растворяли в воде и вносили по каплям в водно-спиртовой раствор СТА (0,197 г) при перемешивании в течение двух часов, в течение которого выпал светло-желтый осадок (рис. 7Б). Полученный осадок $STA_5[Co^{III}W_{12}O_{40}] \cdot 20H_2O$ центрифугировали и промывали большим количеством воды до отрицательной реакции на бромид-ион нитратом серебра в пробе маточного раствора. Промытый осадок сушили на воздухе в течение 48 ч (рис. 7В).



Рисунок 7. Этапы приготовления $STA_5[Co^{III}W_{12}O_{40}]$

3.3.3. Синтез $STA_6[Co^{II}W_{12}O_{40}]$

Раствор С, полученный в п. 3.3.2, охладили в ледяной бане, после чего осадок отфильтровали на пористом стеклянном фильтре под вакуумом. Маточный раствор использовали для выделения чистых кристаллов полиоксометаллата $K_6[Co^{II}W_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$. Для этого к раствору добавляли горячий 50%-ный раствор этилового спирта (10 мл) и выдерживали при комнатной температуре в течение 2 недель. По истечению времени наблюдали образование кристаллов синего цвета (рис. 8А и Б). Полученный порошок сушили и далее использовали для приготовления $STA_6[Co^{II}W_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$. Полиоксометаллат в количестве 0,65 г растворяли в 45 мл воды и перенесли в водно-спиртовой раствор СТА (0,291 г). После смешения реагентов в растворе начал образовываться светло-голубой осадок, который после интенсивного перемешивания в течение 2 ч, центрифугировали и промывали этанолом и большим количеством воды. Промытый осадок сушили на воздухе в течение 48 ч (рис. 8В). Общая схема получения

кобальтмолибдатов типа Кеггина представлена на рисунке 9.



Рисунок 8. Этапы приготовления $\text{STA}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$

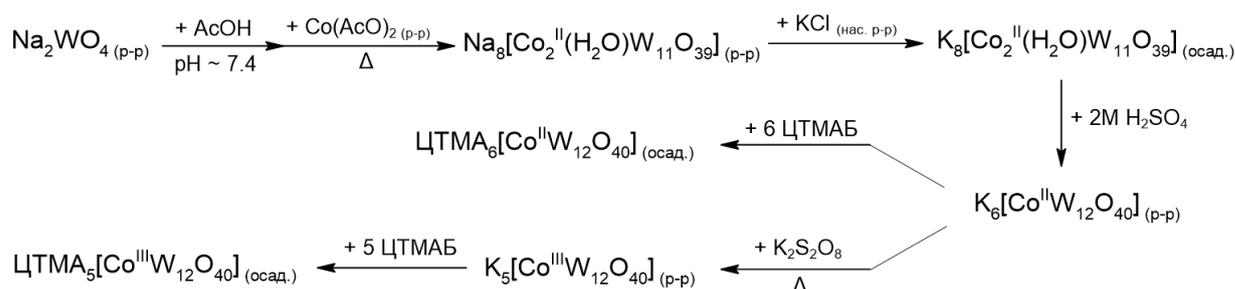


Рисунок 9. Схема реакции получения кобальтмолибдатов типа Кеггина

3.3.4. Синтез $\text{STA}_5[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$

Синтез проводили по методикам, описанным в работах [154]. Раствор фосфорновольфрамовой кислоты (2,24 г в 5 мл воды) добавляли при перемешивании к концентрированной уксусной кислоте объемом 0,6 мл. Далее pH раствора был доведен до 5 путем добавления 1М раствора гидрокарбоната натрия. После этого раствор ацетата кобальта (0,16 г в 4 мл воды) добавляли по каплям в нагретый до 100°C полученный выше раствор и выдерживали 10 мин при постоянном перемешивании, цвет раствора изменился на винно-красный. По завершению реакции вносили ацетатный буфер, содержащий 4,16 г $\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4,8 мл дистиллированной воды и 0,1 мл ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор кипятили еще в течение 10 мин при перемешивании. Затем горячий раствор отфильтровали на бумажном фильтре “синяя лента” и фильтрат оставляли на воздухе для охлаждения и кристаллизации. Для получения катализатора, содержащего в качестве катиона четвертичный аммоний, была проведена реакция ионного обмена, в ходе которой к 4 мл водного раствора $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ добавляли водно-спиртовой раствор СТА и перемешивали в течение 2 ч. Полученный сиреневый осадок $\text{STA}_5[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ центрифугировали и промывали большим количеством воды до отрицательной реакции на бромид-ион нитратом серебра в пробе маточного раствора. Промытый осадок сушили на воздухе в течение 48 ч. Общая схема получения изображена на

рисунке 10.

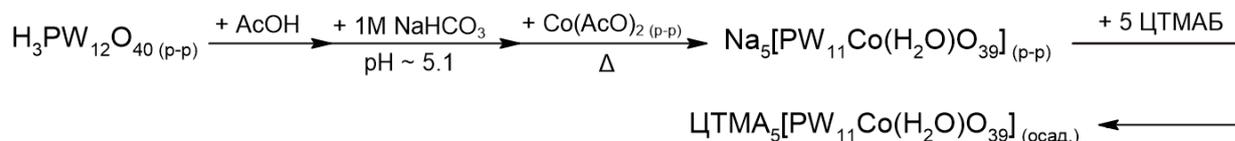


Рисунок 10. Схема синтеза $\text{CTA}_5[\text{PW}_{11}\text{Co(H}_2\text{O)O}_{39}]$

3.3.5. Синтез $\text{CTA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Водный раствор фосфорномолибденовой кислоты и водно-спиртовой раствор СТА смешивали в стехиометрическом количестве и перешивали в течение 2 ч. Полученный осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на бромид-ион в промывочном растворе и сушили при комнатной температуре в течение 48 ч.

3.3.6. Синтез $\text{CTA}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$

Смесь молибдата натрия массой 1,245 г и ацетата натрия массой 0,5 г растворяли в 20 мл дистиллированной воды. Далее водный раствор ацетата кобальта (0,238 г в 10 мл воды) вносили по каплям в приготовленный выше раствор и перемешивали при комнатной температуре сначала 15 мин, и затем при 60°C в течение 30 мин [155]. Теплый раствор, содержащий анионы полиоксометаллата добавляли в водно-спиртовой раствор СТА. После смешения реагентов в растворе начал образовываться розовый осадок, который после интенсивного перемешивания в течение 2 ч, центрифугировали и промывали этанолом и большим количеством воды. Промытый осадок сушили на воздухе в течение 48 ч.

3.3.7. Синтез $\text{CTA}_5[\text{PMo}_{11}\text{Co(H}_2\text{O)O}_{39}]$

Фосфорномолибденовую кислоту в количестве 0,91 г растворяли в 15 мл воды и добавляли к 1М раствору гидроксида натрия для получения раствора с $\text{pH} = 4,5$. Параллельно приготовили водный раствор ацетата кобальта (0,12 г в 3 мл воды) и вносили его при перемешивании к предварительно нагретому раствору фосфоромолибдата натрия. Реакционную смесь выдерживали при температуре 80°C в течение 1,5 ч [156]. Цвет раствора изменился на кирпичный (рис. 11А). По окончании времени раствор в горячем виде отфильтровали и к фильтрату по каплям добавляли водно-спиртовой раствор СТА (0,91 г) с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение 2 ч (рис. 11Б). Полученный серо-сиреневый осадок центрифугировали и промывали этанолом, а затем большим количеством воды до отрицательной реакции на бромид-ион нитратом серебра в пробе маточного раствора. Промытый осадок сушили на воздухе в течение 48 ч (рис. 11В).

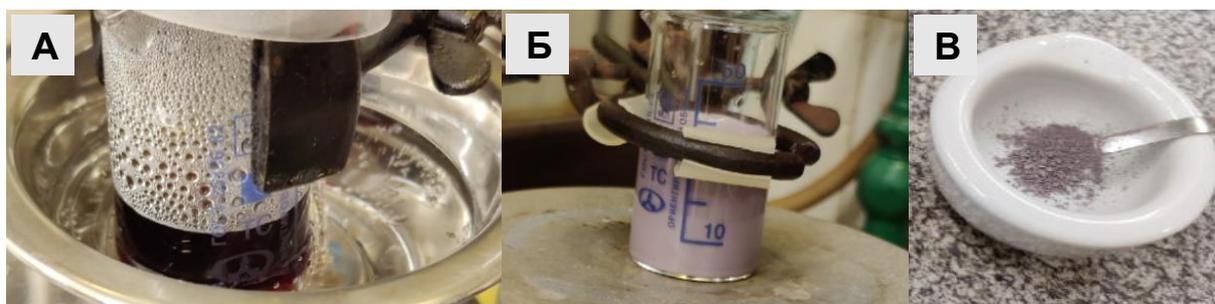


Рисунок 11. Этапы приготовления $\text{STA}_5[\text{PMo}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$

3.4. Синтез полиоксометаллатов типа Андерсона

3.4.1. Синтез $\text{STA}_3[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, где $\text{X} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$

К кипящему раствору гептамолибдата аммония (5 г в 80 мл воды) добавляли по каплям водный раствор соли металла (0,0031 моль). Для синтеза кобальтсодержащего полиоксометаллата $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ смешивали кипящий раствор гептамолибдата аммония (30,9 г в 260 мл воды) и раствор сульфата кобальта (+3), предварительно приготовленный окислением сульфата кобальта (+2) 30%-ным раствором пероксида водорода, после чего реакцию смесь кипятили в течение 10 мин [90, 157]. Далее полученный раствор отфильтровали в горячем виде через бумажный фильтр и оставляли охлаждаться для кристаллизации полиоксометаллата. Кристаллы отделяли от раствора и сушили при комнатной температуре в течение 48 ч. Для получения $\text{STA}_3[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ стехиометрическое количество соответствующих полиоксометаллатов растворяли в воде и вносили по каплям к водно-спиртовому раствору СТА, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Полученные осадки центрифугировали, промывали этанолом и затем водой до отсутствия бромид-ионов в маточном растворе и сушили при комнатной температуре в течение 48 ч.

3.4.2. Синтез $(\text{NR}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$

Модификацию полиоксометаллата типа Андерсона различными четвертичными аммониевыми катионами проводили по методике, указанной выше [90]. Для этого спиртовой раствор четвертичного аммониевого катиона в стехиометрических количествах по каплям добавляли к водному раствору полиоксометаллата $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 - 48 ч. Полученные осадки фильтровали, промывали спиртом и дистиллированной водой до отсутствия бромид-ионов в маточном растворе и сушили при комнатной температуре в течение 48 ч. Общая схема синтеза катализатора на основе полиоксометаллата типа Андерсона и четвертичного аммонийного катиона представлена на рисунке 12.

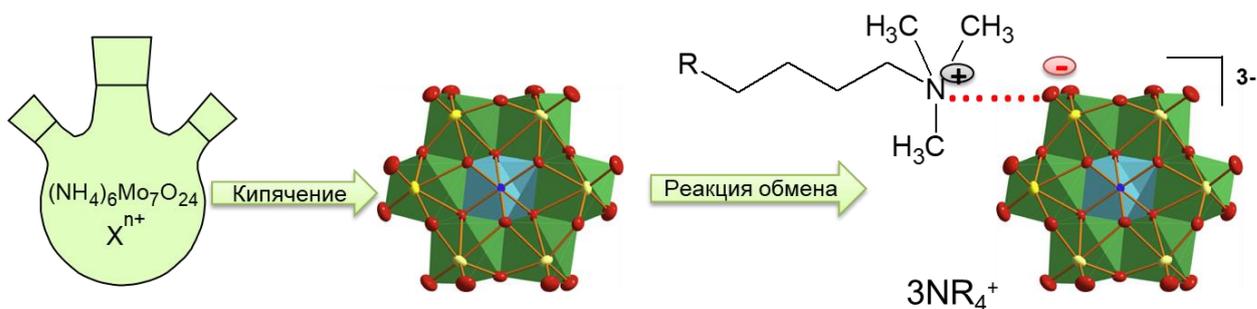


Рисунок 12. Общая схема синтеза катализаторов $(NR_4)_3[X(OH)_6Mo_6O_{18}]$, где $X = Fe, Co, Cr$

3.5. Синтез иммобилизованных полиоксометаллатов

3.5.1. Синтез носителей типа MCM-41 и SBA-15

Синтез мезопористых материалов типа MCM-41 и SBA-15 выполнен по стандартным методикам [158, 159]. MCM-41: В пропиленовой колбе объемом 1000 мл, снабженной магнитной мешалкой, растворяли ЦТМАБ (9,096 г, 424 мл дистиллированной воды) и при интенсивном перемешивании добавляли 34,9 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Смесь перемешивали 30 мин при 30°C и далее к полученной смеси по каплям, в течение 30 мин, добавляли 37,2 мл (0,16 моль) тетраэтоксисилана. Реакционную смесь сначала перемешивали при комнатной температуре 4 ч, оставляли на сутки при комнатной температуре, и далее выдерживали при 100°C в течение 24 ч. Полученный осадок отфильтровали, промывали большим количеством дистиллированной водой (до 1 л) до отсутствия ионов брома в маточном растворе. Твердый продукт сушили при комнатной температуре 24 ч, далее выдерживали ступенчато по 4 ч при температуре 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, а затем прокаливали в токе воздуха при 550°C в течение 5 ч при скорости нагрева 2°C/мин. SBA-15: В полипропиленовой колбе при перемешивании растворяли Pluronic P123 массой 12,9 г в 486 мл соляной кислоты (1,6 М) при 30°C в течение часа. Затем температуру реакционной смеси повысили до 40°C и добавляли по каплям 34,72 г тетраэтоксисилана. Полученную реакционную смесь перемешивали при 40°C в течение суток и далее перенесли в автоклав для выдерживания смеси при 100°C в течение 24 ч. Полученный белый осадок промывали большим количеством дистиллированной воды, отфильтровали и сушили при 80°C. Конечный продукт прокаливали при 550°C в течение 5 ч при скорости нагрева 2°C /минуту.

3.5.2. Функционализация носителей

3.5.2.1. Функционализация аминогруппами

1 г мезопористого силиката суспензировали в 25 мл свежеперегнанного толуола и кипятили в течение 4 ч с последующим внесением по каплям 5 мл раствора толуола,

содержащего 0,5 г (3-аминопропил)триэтоксисилана. Полученный раствор кипятили еще 4 часа. По завершению реакции реакционную смесь охлаждали, продукт ($\text{NH}_2\text{-MCM(SBA)}$) отфильтровали, промывали этанолом и сушили под вакуумом в течение 24 ч при 60°C [160].

3.5.2.2. Функционализация триэтиламиногруппами

Синтез соединения, содержащего катион триэтиламония, проводили в два этапа. На первой стадии смешивали 0,5 г мезопористого силиката, 25 мл свежеперегнанного толуола, 0,25 г (3-хлорпропил)триэтоксисилана и избыток триэтиламина (1,7 мл), далее смесь нагревали при постоянном перемешивании в течение 60 ч в атмосфере азота [161, 162]. Продукт под условным названием $\text{NEt}_3\text{-MCM(SBA)}$ отфильтровали на стеклянном пористом фильтре, промывали толуолом (2×5 мл), хлористым метиленом (2×5 мл), диэтиловым эфиром (2×5 мл) и сушили последовательно по 4 ч при температуре 80°C , 90°C , 100°C , 110°C .

3.5.2.3. Функционализация N-метилимидазолом

На первом этапе получали 1-метил-3-(триэтокстисилилпропил) имидазолий хлорид смешением в инертной атмосфере в стехиометрическом соотношении N-метилимидазол и (3-хлорпропил)триэтоксисилан. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение суток при 95°C [163]. По завершении реакции кватернизации продукт промывали диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавшего имидазола и сушили под вакуумом при 40°C в течение 6 ч. На второй стадии 1 г мезопористого силиката диспергировали в 50 мл толуола, содержащего 0,5 г продукта кватернизации, затем реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение 16 ч. По истечению времени реакции смесь охлаждали, продукт отфильтровали и сушили под вакуумом при 60°C . Далее проводили горячую экстракцию в среде хлористого метилена в течение 48 ч с последующей декантацией растворителя. Полученный твердый продукт (IL-MCM(SBA)) сушили под вакуумом при 50°C в течение 24 ч после декантации дихлорметана [164]. Для синтеза 0.25IL-SBA и 0.1IL-SBA исходные реагенты были взяты с массовым соотношением SBA-15: хлорид 1-метил-3-(триэтокстисилилпропил) имидазолия = 4:1 и 10:1, соответственно.

3.5.3. Синтез нанесенного полиоксометаллата

3.5.3.1. Синтез CoMo/SBA

Нанесение $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ на поверхность мезопористого силиката типа SBA-15 методом пропитки по влагоемкости. Для этого мезопористый силикат суспендировали в водном растворе полиоксометаллата и непрерывно перемешивали в течение суток при

комнатной температуре, а затем выпаривали в течение нескольких суток до полного удаления воды и сушили по 4 ч при каждой температуре 80°C, 90°C, 100°C, 110°C.

3.5.3.2. Синтез СТА-CoMo/SBA

Мезопористый силикат типа SBA-15 массой 50 мг суспендировали в 3 мл воды и перемешивали в течение 10 мин. Одновременно с этим готовили водные растворы СТА и $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ (мольное соотношение СТА: $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] = 3: 1$). К суспензии мезопористого силиката добавляли раствор СТА и перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем к смеси по каплям добавляли раствор полиоксометаллата и перемешивали сначала в течение 2 ч, и затем 5 ч при 60°C [165]. Продукт отделяли центрифугированием, промывали водой (3*5 мл), и затем сушили в течение суток при комнатной температуре. Перед использованием катализатор сушили последовательно при температуре 80°C, 90°C, 100°C и 110°C. При каждой температуре время сушки составляло 6 ч.

3.5.4. Синтез иммобилизованного полиоксометаллата

3.5.4.1. Иммобилизация полиоксометаллата на NH_2 -MCM(SBA)

Аминофункционализированный мезопористый силикат подкисляли 0,1М раствором соляной кислоты (17,5 мл), перемешивали 2 ч и затем отфильтровали. Продукт, содержащий катионы аммония, вносили в водный раствор $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ для проведения реакции ионного обмена и перемешивали 3 ч сначала при комнатной температуре и далее 8 ч при 60°C. Полученный материал (CoMo-NH₃-MCM(SBA)) отфильтровали, промывали дистиллированной водой (3*10 мл) и сушили ступенчато по 4 ч при температуре 80°C, 90°C, 100°C, 110°C. Общая схема синтеза представлена на рисунке 13.

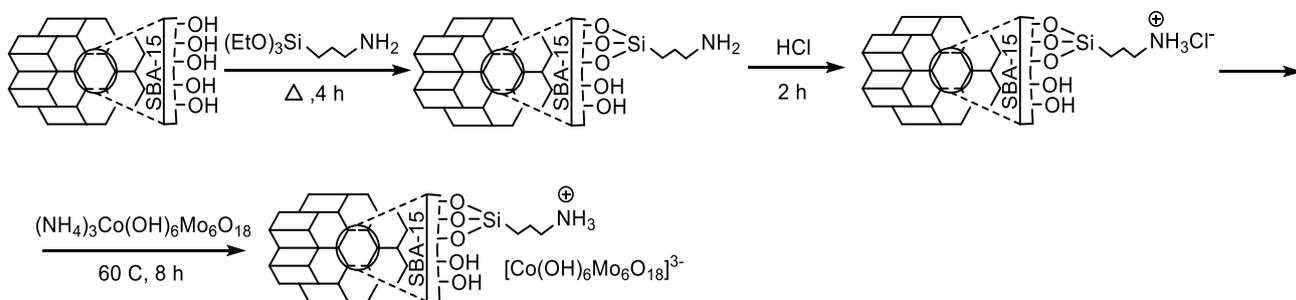


Рисунок 13. Схема синтеза иммобилизованного полиоксометаллата на аминофункционализированный мезопористый силикат

3.5.4.2. Иммунизация полиоксометаллата на NEt_3 -MCM(SBA)

Модифицированный носитель суспендировали в водный раствор $(NH_4)_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ и перемешивали 4 ч при комнатной температуре и затем на 24 ч при $60^\circ C$. Продукт центрифугировали и промывали водой для удаления побочных продуктов ($4 \cdot 10$ мл) и сушили поэтапно по 4 ч при каждой температуре $80^\circ C$, $90^\circ C$, $100^\circ C$, $110^\circ C$. Полученный катализатор обозначается как $CoMo-NEt_3-(MCM)SBA$. Полная схема синтеза представлена на рисунке 14.

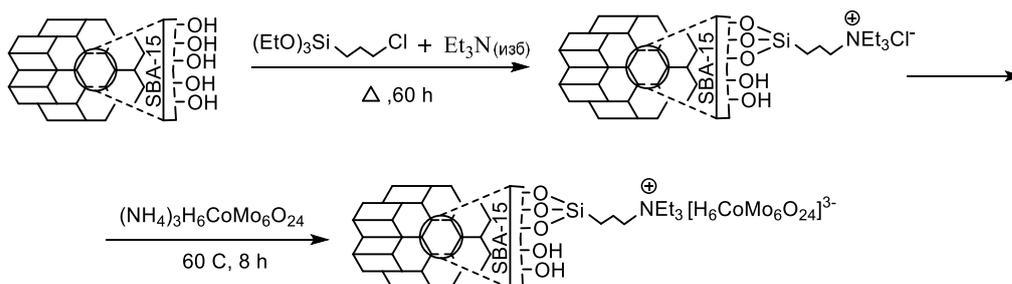


Рисунок 14. Схема синтеза иммобилизованного полиоксометаллата на триэтиламинофункционализированной поверхности мезопористого силиката

3.5.4.3. Иммунизация полиоксометаллата на IL-MCM(SBA)

Для иммобилизации промежуточный продукт IL-SBA добавляли к водному раствору $(NH_4)_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ в стехиометрических количествах и перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем в течение 6 ч при $60^\circ C$. Полученное твердое вещество отделяли, промывали дистиллированной водой ($4 \cdot 10$ мл) для удаления побочных продуктов и поэтапно сушили при температуре $80^\circ C$, $90^\circ C$, $100^\circ C$, $110^\circ C$. При каждой температуре время сушки составляло 6 ч. Полученный катализатор обозначается как $CoMo-IL-(MCM)SBA$, схема синтеза которого изображена на рисунке 15. Аналогичную процедуру осуществляли для иммобилизации промежуточных соединений 0.25IL-SBA и 0.1IL-SBA с меньшим числом органических фрагментов, привитых к поверхности мезопористого силиката.

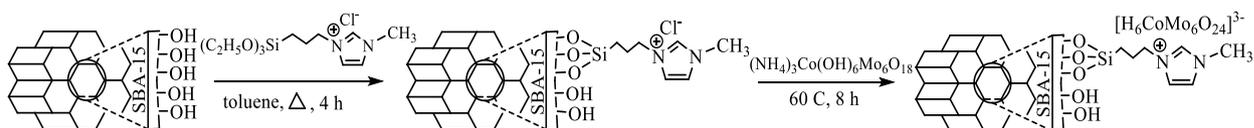


Рисунок 15. Схема синтеза иммобилизованного полиоксометаллата на модифицированной имидазолом поверхности мезопористого силиката

3.6. Методика приготовления модельного топлива

Для получения модельного топлива с общим содержанием серы (S) 500 ppm к 100 мл растворителя добавляли 0,14 моль сернистого субстрата, смесь перемешивали и анализировали на содержание компонентов методом газовой хроматографии. В качестве высококипящего и инертного растворителя использовали декалин, а в качестве сераорганических соединений – н-октилмеркаптан, ди(н-октил)сульфид, бензотиофен, 3-метилбензотиофен, дибензотиофен, 4-метилдибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен, являющихся типичными представителями класса сернистых соединений, содержащихся в углеводородном сырье и проявляющих различную реакционную способность в реакции окисления. Для исследования природы растворителя на окислительный процесс в качестве растворителей также использовали додекан, кумол и тетралин.

3.7. Методика проведения аэробного окисления модельного топлива

Рассчитанное количество катализатора (0,01-0,4 масс. %) добавляли в 30 мл декалина, содержащего дибензотиофен, и непрерывно перемешивали в течение 60-360 мин в термостатируемой бане со скоростью перемешивания 500 об/мин и температуре 110°C-130°C. Воздух барботировали через нагретую реакционную систему с помощью пористой стеклянной трубки с размером пор 100–160 мкм со скоростью 6 л/ч. На рисунке 16 представлена схема установки для реализации процесса аэробного окислительного обессеривания в открытой системе. Состав модельного топлива, реакционной смеси и продуктов окисления анализировали методом газовой хроматографии с использованием метода абсолютной калибровки. Хроматографические данные, полученные в ходе эксперимента, были использованы для расчета конверсии субстрата по следующему уравнению: $\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$, где C_0 и C_t - начальная концентрация ДБТ в модельной смеси и концентрация ДБТ, полученная в момент времени t , соответственно.

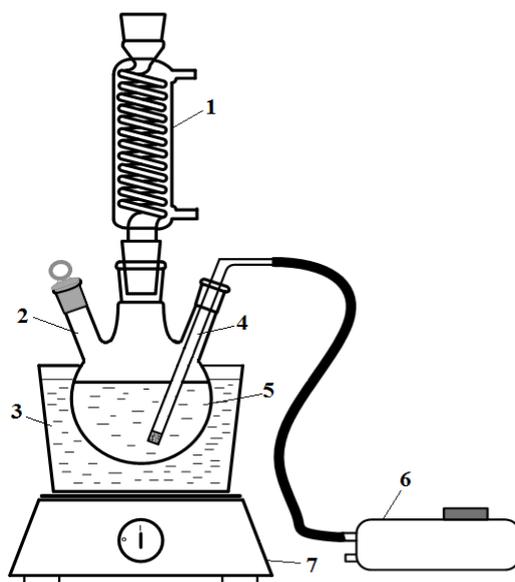


Рисунок 16. Схема установки для проведения реакции аэробного обессеривания в открытой системе (1 – холодильник, 2 – трехгорлая круглодонная колба, 3 – баня с силиконовым маслом, 4 – стеклянная пористая трубка, 5 – реакционная масса, 6 – воздушный компрессор, 7 – магнитная мешалка с подогревом)

3.8. Методика аэробного обессеривания реального сырья

3.8.1. Методика проведения обессеривания дизельной фракции

К 30 мл дизельного топлива добавили 0,7 масс. % катализатора, подсоединяли трубку для барботирования воздушного потока со скоростью 6 л/ч и грели смесь при перемешивании и температуре 150°C в течение 4 ч. По завершению реакции катализатор отделяли от углеводородной фазы центрифугированием. Продукты реакции окисления извлекали экстракционным методом с использованием метанола в объемном соотношении 1:1.

3.8.2. Методика проведения обессеривания вакуумного газойля

Катализатор в количестве 1,7 масс. % вносили к 50 мл предварительно нагретого вакуумного газойля, далее реакционную смесь нагревали в диапазоне температур 150-200°C и перемешивали со скоростью 600 обор/мин при постоянном барботировании воздушного потока (6 л/ч) в течение 4 ч. По завершении реакции катализатор отделяли от углеводородной фазы центрифугированием. Продукты реакции окисления вакуумного газойля извлекали экстракционным методом с использованием N-метилпирролидона. Для поддержания низкой вязкости вакуумный газойль подогревали до 50°C и экстракцию проводили в горячем виде при объемном соотношении экстрагент: вакуумный газойль=1:5.

4. Обсуждение результатов³

Согласно литературным данным особенно привлекательными катализаторами аэробного окислительного обессеривания является класс полиоксометаллатов, позволяющих проводить реакции окисления в относительно мягких условиях (атмосферное давление, температуры ниже 130°C) и высокой селективностью. Кроме того, преимущество использования катализаторов на основе полиоксометаллатов заключается в широкой возможности варьирования структуры и электронных свойств. Подчеркнем, что, как правило, полиоксометаллаты эффективно работают в сочетании с чистым молекулярным кислородом и в чистом виде. Такой подход имеет ряд недостатков, ограничивающих их дальнейшее распространение, в частности среди таких проблем выделяют низкую площадь поверхности, низкую механическую устойчивость, отсутствие пористой структуры и т.д. Поэтому интерес представляет задача выбора наиболее активного полиоксометаллата, который эффективно работал бы с кислородом воздуха, а также задача поиска способов его иммобилизации для получения наиболее стабильного и высокоактивного катализатора.

В настоящей работе был осуществлен синтез различных металлзамещенных полиоксометаллатных структур типа Кеггина и Андерсона и впервые проведено систематическое сравнение их каталитической активности в реакциях аэробного окислительного обессеривания углеводородного топлива, содержащего дибензотиофен в качестве модельного сернистого субстрата. В зависимости от природы центрального атома, в качестве которых в рамках работы рассматривают различные атомы переходных металлов, может изменяться не только длина связей М-О (М = Мо и W) в лигандной сфере и размер молекулы, но и электронные свойства, что позволяет легко варьировать структуру полиоксометаллатов и регулировать каталитическую активность полученных соединений. В частности, внедрение атомов кобальта в молекулу полиоксометаллата способствует стабилизации структуры и улучшению каталитических характеристик вследствие сильного промотирующего эффекта [166]. Кроме того, соединения на основе переходных металлов являются типичными катализаторами или добавками к катализатору разнообразных окислительных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности [167, 168]. Поэтому металлзамещенные полиоксометаллаты, содержащие в качестве гетероатома атомы

³ При работе над данным разделом работы использованы материалы следующих публикаций автора, в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1) Есева Е.А., Акопян А.В., Синикова Н.А., Анисимов А.В. Генерируемые *in situ* органические пероксиды в окислительном обессеривании бензиновой фракции // Нефтехимия. – 2021. – Т.61. – № 3. – С. 367-379.

2) Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts //Catalysis Communications. – 2021. –V.149. – P. 106256.

3) Eseva E. A., Lukashov M. O., Cherednichenko K. A., Levin I. S., Akopyan A. V. Heterogeneous Catalysts Containing an Anderson-Type Polyoxometalate for the Aerobic Oxidation of Sulfur-Containing Compounds // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2021. –V.60. – № 39. – P. 14154-14165.

переходных металлов, а именно кобальта, железа и хрома, были модифицированы органическими катионами для улучшения дисперсности реакционной системы и повышения каталитической активности. Для получения стабильного и высокоэффективного катализатора были исследованы различные пути модификации и иммобилизации металлзамещенных полиоксометаллатов как каталитически активных компонентов на мезопористых носителях типа MCM-41 и SBA-15.

4.1. Синтез катализаторов и их физико-химические исследования

4.1.1. Катализаторы на основе полиоксометаллатов структуры Кеггина и Андерсона

На первом этапе работы была получена серия катализаторов, представляющих собой замещенные атомами переходных металлов комплексы полиоксометаллатов различных структур. Для синтеза металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина проводили смешение различных солей переходных металлов при фиксированном pH. Для получения полиоксометаллатов типа Андерсона проводили кипячение гептамолибдата аммония и сульфатов переходных металлов. Таким образом, были получены два типа кобальтзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина, содержащих, в одном случае, ионы кобальта в качестве центрального гетероатома с общей формулой $[\text{Co}^{\text{II}}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и, в другом случае, ионы кобальта, локализованные во внешней лигандной сфере с формированием полиоксометаллата состава $[\text{PM}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$, где M = Mo, W – атомы адденды, и один тип полиоксометаллата структуры Андерсона с общей формулой $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$. Выбор синтеза кобальтзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона обусловлен наличием методик в литературных источниках и хорошей изученностью данных структур.

Для улучшения дисперсности реакционной системы и повышения адсорбционных свойств полученных каталитических систем по отношению к сернистому субстрату была проведена их функционализация органическим катионом, в качестве которого использовали цетилтриметиламмонийный катион. Модификацию полиоксометаллатов органическим катионом осуществляли в результате реакции анионного обмена в водно-спиртовой среде с соблюдением стехиометрических количеств исходных реагентов. Для сравнения каталитической активности полиоксометаллатов также были приготовлены катализаторы на основе коммерческих фосфоромолибдатов и фосфоровольфраматов, содержащие цетилтриметиламмоний в качестве катиона. Полученная серия полиоксометаллатов различных структур была охарактеризована методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В дополнение структуры полиоксометаллатов типа Андерсона были исследованы методом рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения электронного состояния содержащихся ионов металлов, участвующих в процессе

активации кислорода воздуха.

На приведённых ИК-спектрах (рис. 17) синтезированных соединений, содержащих замещенные атомы переходных металлов в структуре Кеггина, наблюдаются сигналы при 922-943, 850-891, 735-777 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей W-O_t , $\text{W-O}_b\text{-W}$ и $\text{W-O}_c\text{-W}$, где O_t - концевой кислород, O_b - мостиковый кислород между октаэдрами WO_6 с общими углами, O_c - мостиковый кислород между октаэдрами с общими ребрами, соответственно [169, 170]. Для соединений $\text{STA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ и $\text{STA}_5[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ также отмечаются валентные ассиметричные колебания связи и колебания изгибов P-O при 1052-1076 и 521-594 см^{-1} , соответственно. Аналогичные полосы поглощения приписаны к молибденсодержащим структурам типа Кеггина, образованных из P-O , Mo-O_t , $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ и $\text{M-O}_c\text{-Mo}$ связей (рис. 18). Присутствие выраженных пиков в интервале 2800-3000 см^{-1} , отвечающих колебаниям C-H связи, указывает на наличие углеводородного хвоста в составе соединений. Кроме того, во всех образцах обнаружены полосы поглощения для четвертичного аммония при 1468 см^{-1} [171].

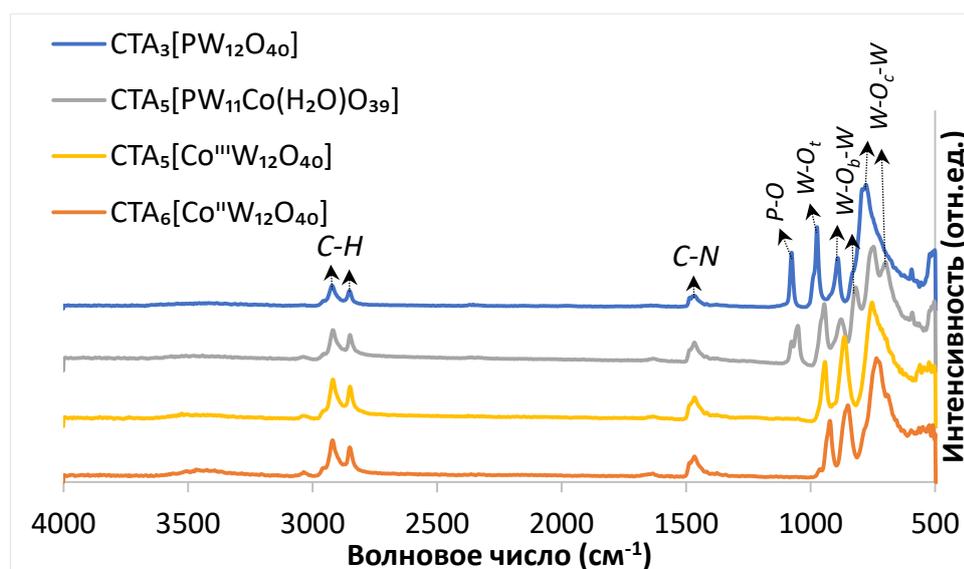


Рисунок 17. ИК спектры полиоксометаллатов структуры Кеггина, содержащих атомы вольфрама в качестве адденды ($\text{STA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{STA}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{STA}_5[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{STA}_5[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$)

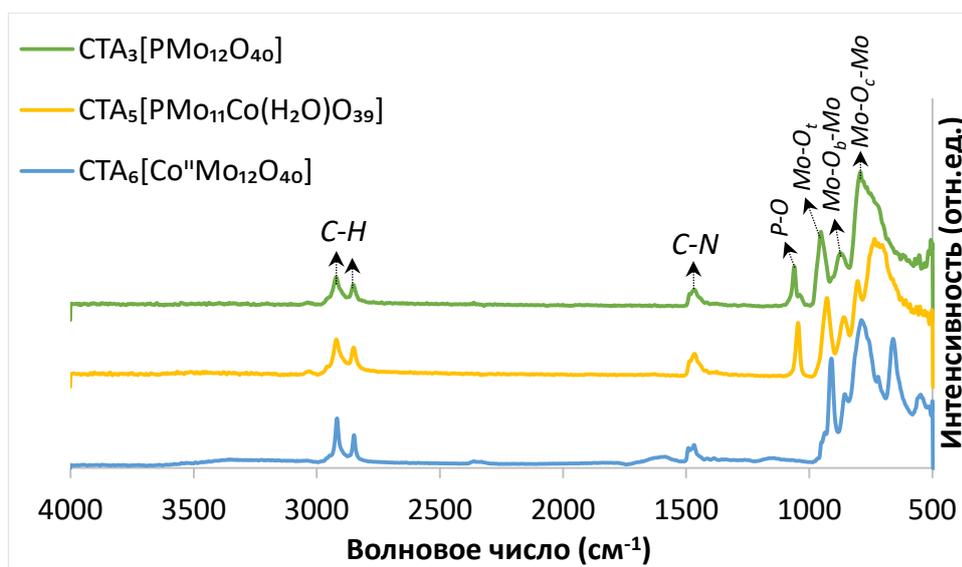


Рисунок 18. ИК спектры полиоксометаллатов структуры Кеггина, содержащих атомы молибдена в качестве адденды ($\text{STA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{STA}_5[\text{PMo}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$, $\text{STA}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$)

Полиоксометаллаты типа Андерсона, модифицированные органическим катионом, синтезированы путем простого стехиметрического смешения гептамолибдата аммония и водного раствора соли переходного металла с последующей реакцией анионного обмена. ИК спектры $\text{STA}_3[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ с различными переходными металлами в гетероатоме $\text{X} = \text{Fe}$, Cr , Co структуры Андерсона и цетилтриметиламмонийным катионом изображены на рисунке 19. Полианион типа Андерсона имеет характеристические полосы поглощения в области 933, 907, 869 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связи при концевом атоме кислорода Mo-O_t и пики при 648, 603 cm^{-1} , отвечающие колебаниям при мостиковом атоме кислорода $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ и $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$, соответственно [157]. Как было сказано ранее, область 2918-2850 cm^{-1} отвечает за валентные колебания связи C-H в алифатическом ряду, а пик при 1467 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям четвертичного аммонийного катиона. Исходя из литературных данных, полосы поглощения, относящиеся к связи Mo-O-X , проявляются в области менее 450 cm^{-1} . Поскольку диапазон области съемки прибора составляет 4000 – 500 cm^{-1} , то на представленном спектре не видно пиков, характерных для данного типа связи, однако их присутствие можно доказать на основании данных элементного анализа. Таким образом, по ИК спектрам синтезированных соединений можно идентифицировать все указанные выше характеристические полосы поглощения как полиоксометаллатов, так и цетилтриметиламмонийного катиона, что может свидетельствовать об образовании заявленных соединений, которые в последующем предполагается использовать в качестве катализаторов.

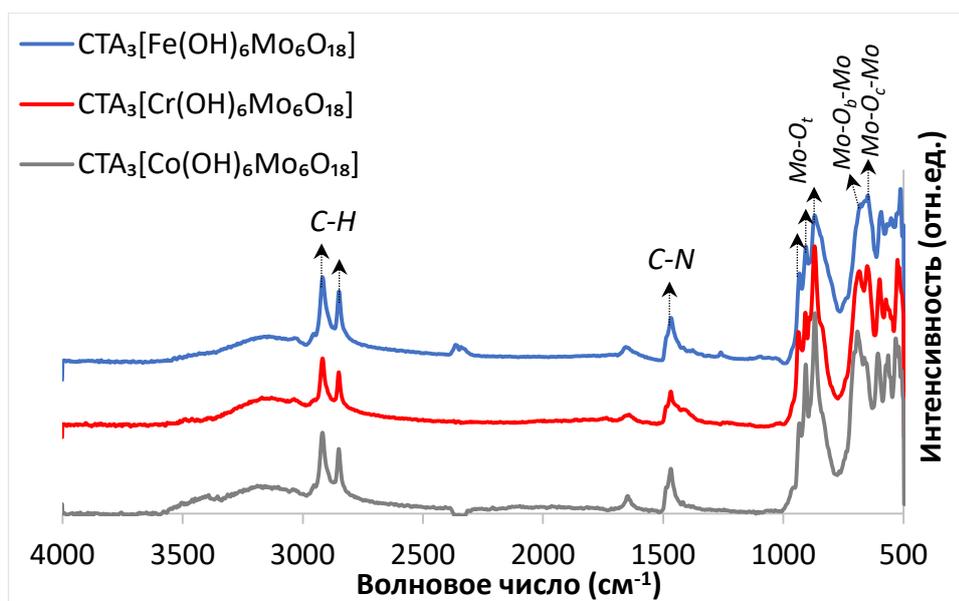


Рисунок 19. ИК-спектры полиоксометаллатов типа Андерсона $\text{STA}_3[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ с различной природой гетероатома $\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$

Данные элементного анализа, полученные методом РСФА, для синтезированных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона представлены в таблице 1-3. Полученные результаты фактического содержания металлов в соединениях согласуются с теоретически рассчитанными значениями. Это означает, что полученные соединения соответствуют заданным формулам полученных катализаторов, а также свидетельствует о полноте протекания реакции анионного обмена в соответствии с заданной стехиометрией на последней стадии синтеза.

Таблица 1. Результаты элементного анализа синтезированных поливольфраматов типа Кеггина

| Полиоксометаллаты | Элемент | Теор., масс. % | Факт., масс. % |
|--|---------|----------------|----------------|
| $\text{STA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ | P | 0,8 | $0,8 \pm 0,1$ |
| | W | 59,1 | $58,4 \pm 0,2$ |
| $\text{STA}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ | Co | 1,3 | $1,3 \pm 0,1$ |
| | W | 47,8 | $46,3 \pm 0,4$ |
| $\text{STA}_5[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ | Co | 1,4 | $1,4 \pm 0,1$ |
| | W | 51,0 | $49,4 \pm 0,4$ |
| $\text{STA}_5[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ | P | 0,7 | $0,6 \pm 0,1$ |
| | Co | 1,4 | $1,4 \pm 0,1$ |
| | W | 48,4 | $47,3 \pm 0,4$ |

Таблица 2. Результаты элементного анализа синтезированных полимолибдатов типа Кеггина

| Полиоксометаллаты | Элемент | Теор., масс. % | Факт., масс. % |
|---|---------|----------------|----------------|
| СТА ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] | P | 1,15 | 1±0,1 |
| | Mo | 43 | 42,8±0,3 |
| СТА ₆ [Co ^{II} Mo ₁₂ O ₄₀] | Co | 1,65 | 1,6±0,1 |
| | Mo | 32,4 | 32,2±0,2 |
| СТА ₅ [PMo ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉] | P | 0,9 | 0,9±0,1 |
| | Co | 1,8 | 1,7±0,1 |
| | Mo | 32,9 | 32,7±0,3 |

Таблица 3. Результаты РСФА промежуточных и целевых форм синтезированных полиоксометаллатов со структурой Андерсона [X(OH)₆Mo₆O₁₈]ⁿ⁻, где X = Fe, Co, Cr

| Полиоксометаллаты типа Андерсона | Теоретическое значение, % масс. | | Фактическое значение, % масс. | |
|---|---------------------------------|-----|-------------------------------|---------|
| | Mo | X | Mo | X |
| (NH ₄) ₃ Cr(OH) ₆ Mo ₆ O ₂₄ | 53,7 | 4,8 | 51,5±0,3 | 4,6±0,1 |
| (NH ₄) ₃ Fe(OH) ₆ Mo ₆ O ₂₄ | 53,5 | 5,2 | 52,9±0,2 | 4,9±0,2 |
| (NH ₄) ₃ Co(OH) ₆ Mo ₆ O ₂₄ | 53,4 | 5,5 | 53,2±0,1 | 5,2±0,2 |
| СТА ₃ [Cr(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] | 30,8 | 2,8 | 30±0,3 | 2,5±0,2 |
| СТА ₃ [Fe(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] | 30,7 | 2,9 | 30,4±0,1 | 2,7±0,1 |
| СТА ₃ [Co(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] | 30,7 | 3,1 | 30,5±0,1 | 3±0,1 |

Рентгенограммы синтезированных образцов позволяют идентифицировать наличие высоко кристаллических фаз полиоксометаллатов типа Андерсона (рис. 20). Характеристические пики при $2\theta = 8,3^\circ; 11,7^\circ; 15,2^\circ; 16,6^\circ; 24,3^\circ; 29,4^\circ; 33,7^\circ; 51,5^\circ;$ и $61,1^\circ$ соответствуют рефлексам кристаллической структуры (NH₄)₃Co(OH)₆Mo₆O₂₄, а дифракционные пики при $2\theta = 8,2^\circ; 11,1^\circ; 15,1^\circ; 16,5^\circ; 20,2^\circ; 29,7^\circ; 32,8^\circ$ и при $2\theta = 8,4^\circ; 11^\circ; 17,3^\circ; 17,9^\circ; 28,8^\circ; 33,7^\circ$ приписываются к фазам (NH₄)₃Cr(OH)₆Mo₆O₂₄ и (NH₄)₃Fe(OH)₆Mo₆O₂₄, что хорошо согласуется с литературными данными [172-175].

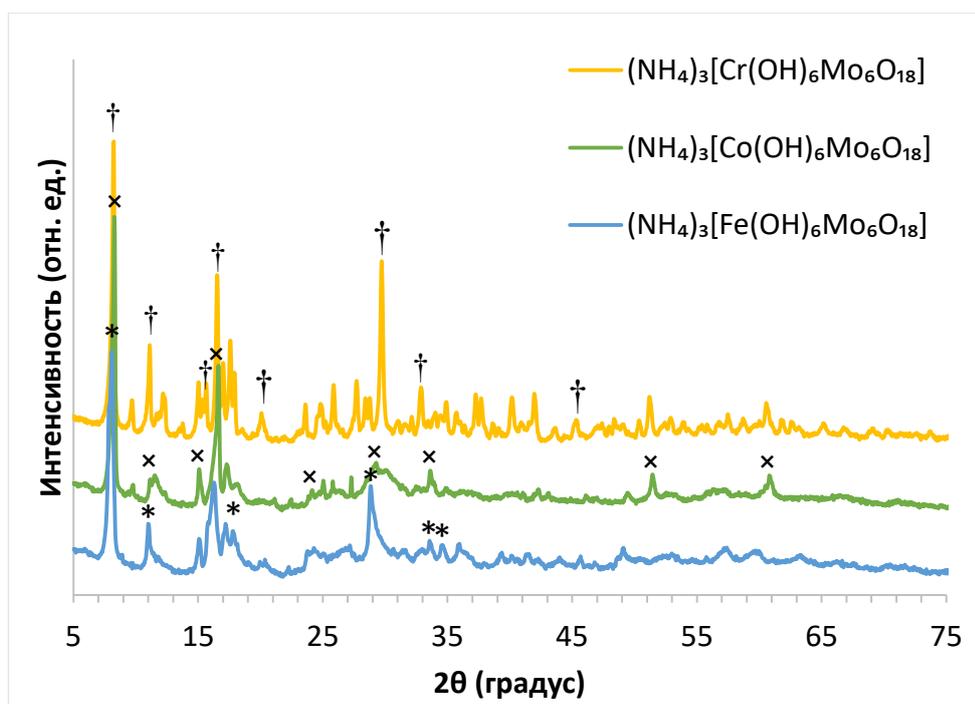


Рисунок 20. Рентгенограммы синтезированных полиоксометаллатов типа Андерсона

В дополнение полиоксометаллаты структуры Андерсона состава $\text{STA}_3[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ были проанализированы с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения химического состава и электронной структуры (рис. 21). Спектр $\text{Co}2p$ можно разделить на две составляющих $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ с двумя соответствующими сателлитами (рис. 21А). Наличие пиков при 780,3 и 796,1 эВ указывают на состояние Co^{3+} , а положения при 781,4 и 797,2 эВ относятся к Co^{2+} . Профиль $\text{Mo}3d$ имеет два пика, соответствующие орбиталям $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, и относящиеся к смешанной валентности молибдена Mo^{5+} и Mo^{6+} (рис. 21Б). Пики $\text{Mo}3d$ при энергиях связи 232,1 и 235,3 эВ идентифицированы как состояние Mo^{6+} , а небольшие пики при 230,9 и 233,8 эВ относятся к Mo^{5+} . Результаты РФЭС подтверждают формирование смешанно-валентного состояния молибдена, что согласуется с литературными данными [108, 120].

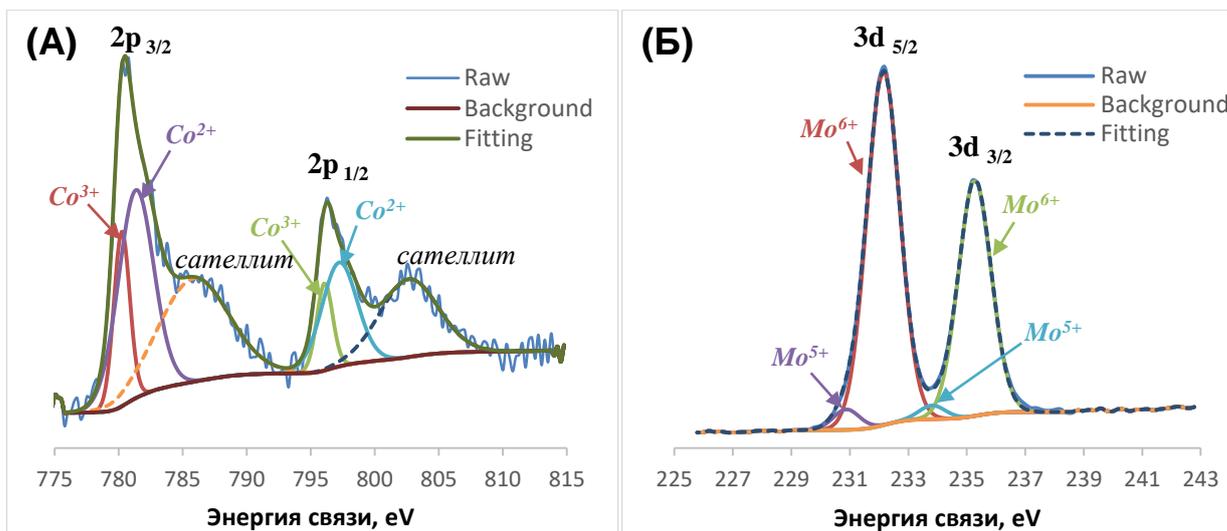


Рисунок 21. РФЭС спектр $STA_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$: (А) Co2p и (Б) Mo3d

Ниже приводится описание РФЭС-спектров высокого разрешения сигналов Fe2p и Mo3d для $STA_3[Fe(OH)_6Mo_6O_{18}]$ (рис. 22А и Б, табл. 4) [176]. Наличие сателлитных пиков можно интерпретировать как индикатор Fe^{3+} . Спектры сигналов Cr2p и Mo3d для $STA_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]$ представлены на рисунке 23А и Б, результаты показаны в таблице 5 [174]. Кроме того, полученные величины интенсивности сигналов были использованы для определения содержания элементов на поверхностном слое образцов (табл. 6). Как видно, концентрации химических элементов Fe, Cr и Co на поверхности образцов имеют хорошую сходимость между собой.

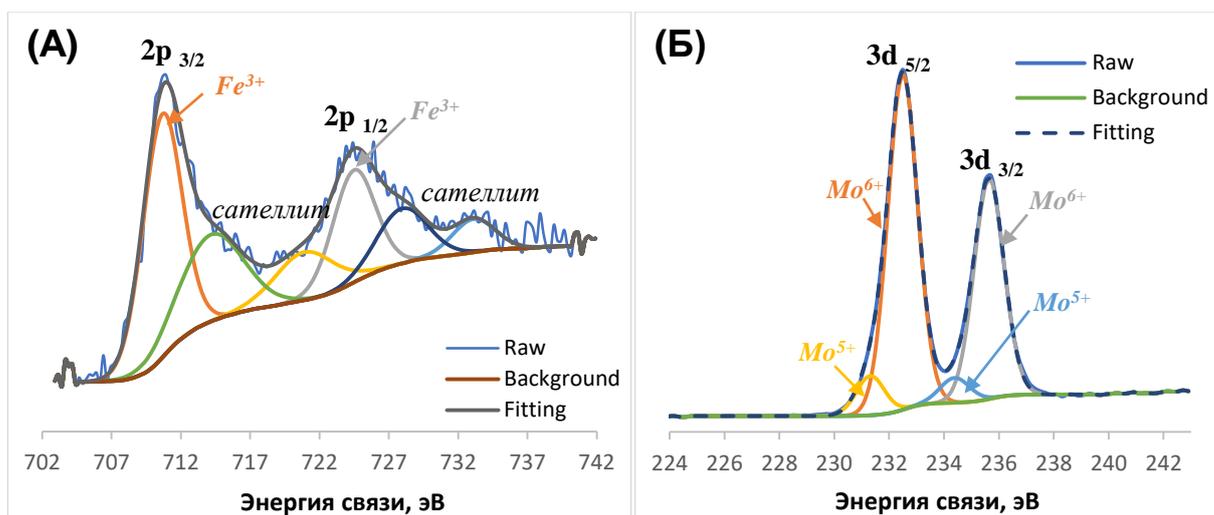


Рисунок 22. РФЭС спектр $STA_3[Fe(OH)_6Mo_6O_{18}]$: (А) Fe 2p и (Б) Mo 3d

Таблица 4. Энергии связей для Мо и Fe в соединении $\text{STA}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$

| Параметр | Mo^{6+} | Mo^{5+} | Fe^{3+} | сателлит | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|--------|
| Энергия связи, эВ | $3d_{5/2}$ 232,5 | $3d_{5/2}$ 231,32 | $2p_{3/2}$ 710,66 | 714,17 | 720,93 |
| | $3d_{3/2}$ 235,64 | $3d_{3/2}$ 234,39 | $2p_{1/2}$ 724,48 | 727,96 | 733,11 |

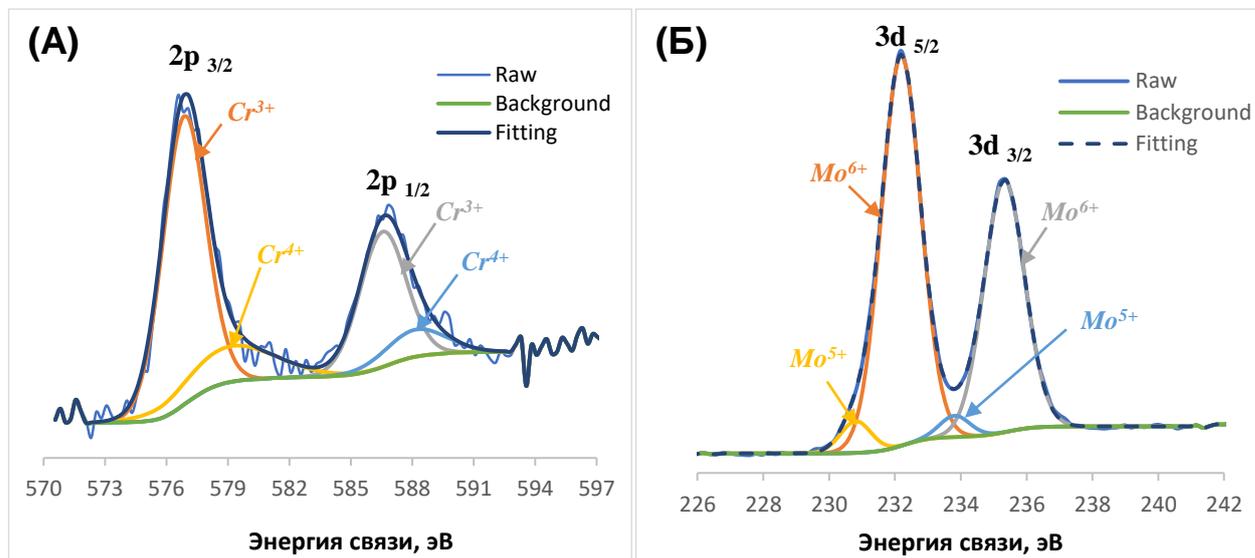


Рисунок 23. РФЭС спектр $\text{STA}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$: (А) Cr 2p и (Б) Мо 3d

Таблица 5. Энергии связей для Мо и Cr в соединении $\text{STA}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$

| Параметр | Mo^{6+} | Mo^{5+} | Cr^{3+} | Cr^{4+} |
|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Энергия связи, эВ | $3d_{5/2}$ 232,18 | 230,81 | $2p_{3/2}$ 576,87 | 579,12 |
| | $3d_{3/2}$ 235,32 | 233,82 | $2p_{1/2}$ 585,56 | 588,18 |

Таблица 6. Концентрации элементов на поверхности образцов, ат. %

| Образец | C | N | O | Fe/Co/Cr | Mo |
|--|------|-----|------|----------|-----|
| $\text{STA}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 69,0 | 1,2 | 21,9 | 1,4 | 6,5 |
| $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 71,4 | 1,7 | 19,6 | 1,2 | 6,1 |
| $\text{STA}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 67,1 | 1,0 | 23,3 | 1,8 | 6,8 |

Для изучения природы катиона в реакции аэробного окисления были синтезированы катализаторы, содержащие в качестве катиона наиболее коммерчески доступные четвертичные аммонийные соли. Катализаторы состава $(NR_4)_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ были синтезированы путем реакции анионного обмена между раствором кобальтсодержащего полианиона типа Андерсона, как наиболее активного полиоксометаллата в реакциях аэробного окисления из полученной серии катализаторов, и растворами четвертичных аммонийных солей с различной длиной углеводородной цепи и количеством алкильных заместителей. Для достижения полноты протекания реакции со стерически затрудненными катионами время реакции обмена было увеличено до 48 ч. Качественное определение содержания в синтезированных соединениях полианиона типа Андерсона определяли методом ИК-спектроскопии (рис. 24). В представленных ИК-спектрах фиксируются колебания связи Mo-O и Mo-O-Mo, являющиеся характеристическими колебаниями для полиоксометаллата структуры Андерсона. Кроме того, спектральные данные показывают, что реакция анионного обмена не влияет на структуру полиоксометаллата. Область в интервале $2840-2920\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи C-H в алифатической части катализаторов. На спектрах видно, что интенсивность колебаний коррелирует с длиной углеводородного хвоста, а именно интенсивность связи C-H уменьшается и становится менее выраженной при уменьшении длины углеводородной цепи. Область $1425-1469\text{ см}^{-1}$ отвечает за деформационные колебания связи C-N в четвертичном аммонийном катионе.

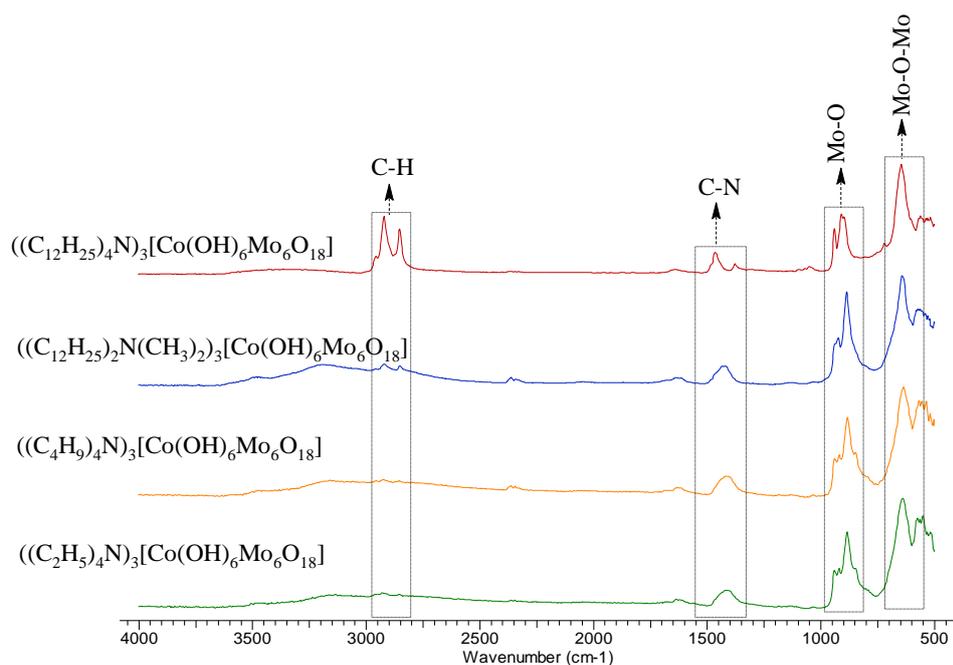
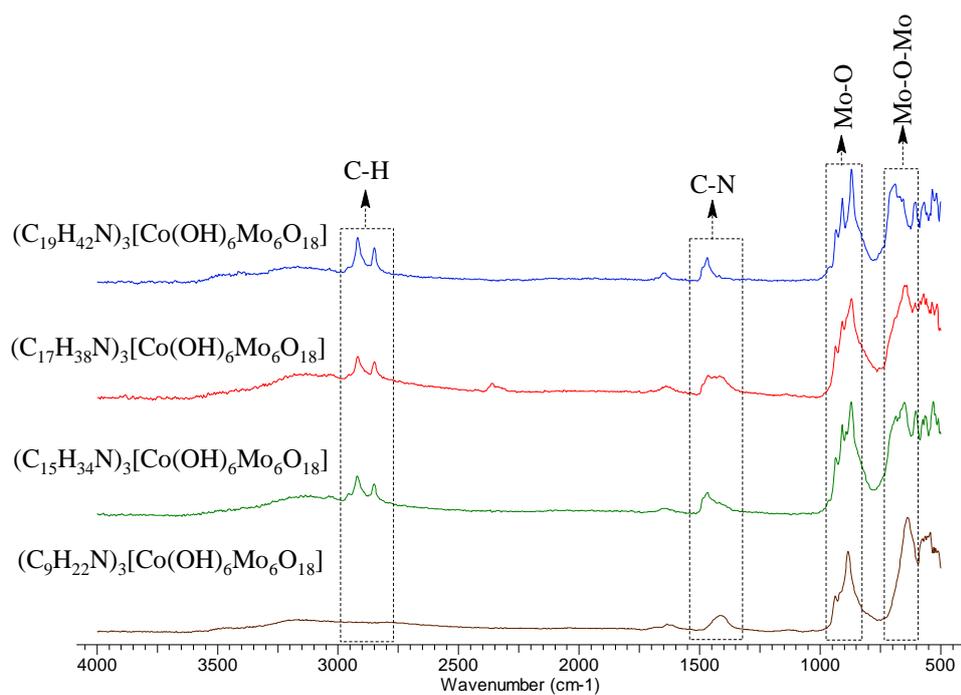


Рисунок 24. ИК-спектры полиоксометаллатов со структурой Андерсона с различной природой четвертичного аммонийного катиона

Для полученных соединений был выполнен количественный анализ на содержание углерода, водорода и азота в синтезированных образцах. Элементный CHN-анализ показывает, что полнота реакции анионного обмена достигнута в соответствии со стехиометрическими количествами реагентов. Экспериментальные значения элементов идентичны рассчитанным значениям (табл. 7).

Таблица 7. Результаты CHN-анализа синтезированных катализаторов с полианионом типа Андерсона

| Катализатор | Теоретическое значение, масс. % | | | Фактическое значение, масс. % | | |
|---|------------------------------------|-----|-----|----------------------------------|-----|-----|
| | С | Н | Н | С | Н | Н |
| $\text{CrA}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 36,6 | 7,0 | 2,2 | 35,8 | 7,0 | 2,1 |
| $\text{CrA}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 36,5 | 7,0 | 2,2 | 36,3 | 6,8 | 2,1 |
| $\text{CrA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 36,4 | 7,0 | 2,2 | 36,3 | 7,0 | 2,2 |
| $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 20,3 | 4,7 | 2,9 | 20,2 | 4,4 | 2,9 |
| $(\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 22,2 | 4,9 | 2,9 | 21,8 | 4,9 | 2,7 |
| $(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 31,6 | 6,3 | 2,4 | 31,6 | 6,2 | 2,4 |
| $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 32,9 | 6,5 | 2,4 | 32,5 | 6,3 | 2,2 |
| $(\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 34,1 | 6,7 | 2,3 | 34,1 | 6,5 | 2,2 |
| $(\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 43,0 | 8,0 | 1,9 | 42,9 | 8,0 | 1,8 |
| $(\text{C}_{48}\text{H}_{100}\text{N})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ | 55,7 | 9,9 | 1,3 | 55,6 | 9,8 | 1,3 |

4.1.2. Гетерогенные катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона

В рамках текущей работы был проведен синтез гетерогенных катализаторов на основе иммобилизованных полиоксометаллатов типа Андерсона на мезопористых силикатах типа MCM-41 и SBA-15. Выбор данных носителей обусловлен высокоразвитой поверхностью, мезопористой структурой и диаметром пор, удовлетворяющих требованиям по диффузии конденсированных производных тиофена. В дополнение выбранные носители могут быть легко функционализированы различными катион-формирующими агентами для последующей иммобилизации полианиона за счет формирования ионной связи. Для иммобилизации активного полиоксометаллата использовали два подхода, предполагающие иммобилизацию полианиона путем физического нанесения на материал носителя и путем химической прививки, включающее образование электростатического взаимодействия полиоксометаллата с положительно заряженным азотом, ковалентно связанным с поверхностью мезопористого носителя.

4.1.2.1. Синтез носителей

Синтез мезопористых материалов типа MCM-41 и SBA-15 выполнен по стандартным методикам, описанным в литературе [158, 159]. Полученные мезопористые материалы были проанализированы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. В ИК-спектре характерными пиками являются широкая полоса поглощения при 1055 и 804 см^{-1} , соответствующие симметричным валентным колебаниям Si-O-Si, а область при 970 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи Si-OH (рис. 25) [164].

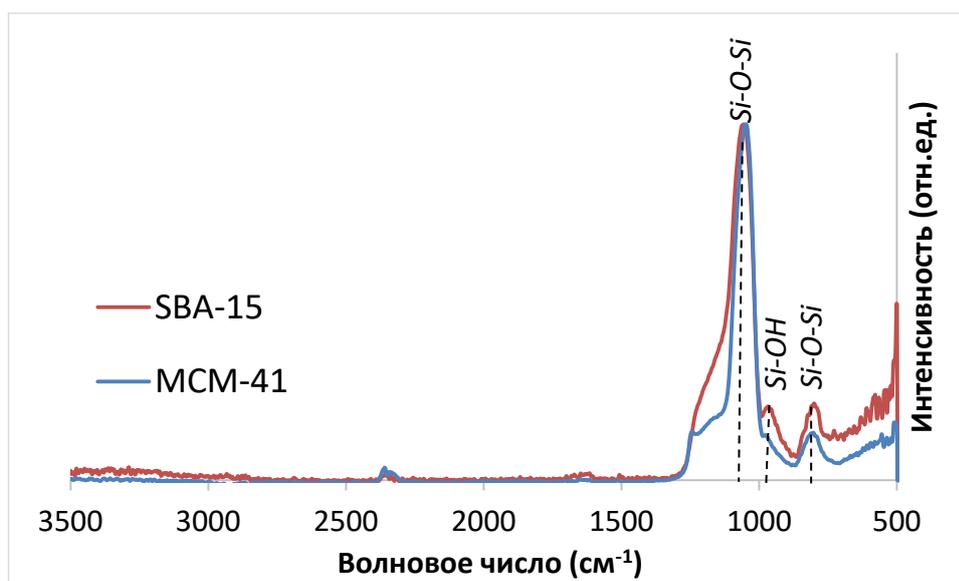


Рисунок 25. ИК спектры полученных носителей

На изотерме адсорбции/десорбции образца MCM-41 замечен резкий скачок в диапазоне относительного давления 0,3-0,45, что можно отнести к изотерме IV типа изотермы с петлей гистерезиса типа H1, характерного для пористых материалов с цилиндрической формой пор (рис. 26). Кроме того, в диапазоне относительного давления 0,9-0,98 изотерма содержит петлю гистерезиса типа H3, соответствующую капиллярной конденсации азота в межчастичном пространстве или некоторых фаз примеси, таких как щелевидные мезоструктуры, в особенности, получаемые в ходе темплатного синтеза [177]. Полученная изотерма SBA-15 имеет IV тип с выраженной петлей гистерезиса H1 в диапазоне относительного давления 0,45-0,7, что также указывает на упорядоченную мезопористую структуру [178]. Экспериментальные параметры текстурных характеристик, представленные в таблице 8, демонстрируют, что полученные мезопористые материалы имеют высокоразвитую поверхность порядка 710-850 $\text{м}^2/\text{г}$. Следует отметить, что диаметры пор для синтезированных MCM-41 и SBA-15 отличаются в два раза, и имеют размеры 3 и 6 нм,

соответственно.

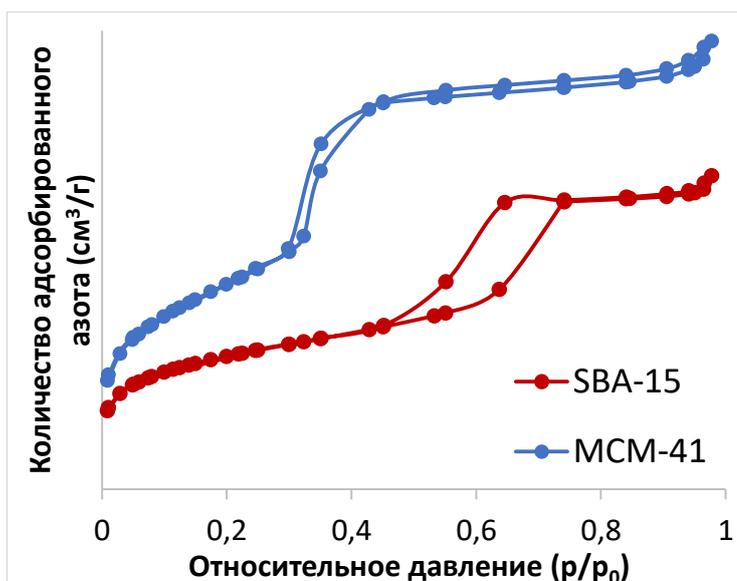


Рисунок 26. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для носителей

Таблица 8. Текстуры характеристики мезопористых материалов

| Образец | $S_{БЭТ}, м^2/г$ | Объем пор, $см^3/г$ | Размер пор, нм |
|---------|------------------|---------------------|----------------|
| MCM-41 | 854 | 0,7 | 3 |
| SBA-15 | 710 | 0,8 | 6 |

Рентгенограммы порошкообразных образцов MCM-41 и SBA-15 имеют три характеристических дифракционных пика: высокоинтенсивный пик при $2\theta = 2,2^\circ$ (1° для SBA-15) с индексом Миллера 100, и два слабоинтенсивных пика $2\theta = 3,8^\circ$ и $4,4^\circ$ ($1,5^\circ$ и $1,8^\circ$ для SBA-15) с индексами 110 и 200, соответственно (рис. 27). Полученные спектры соответствуют высокоупорядоченной гексагональной решетке *p6mm* мезопористой структуры [179].

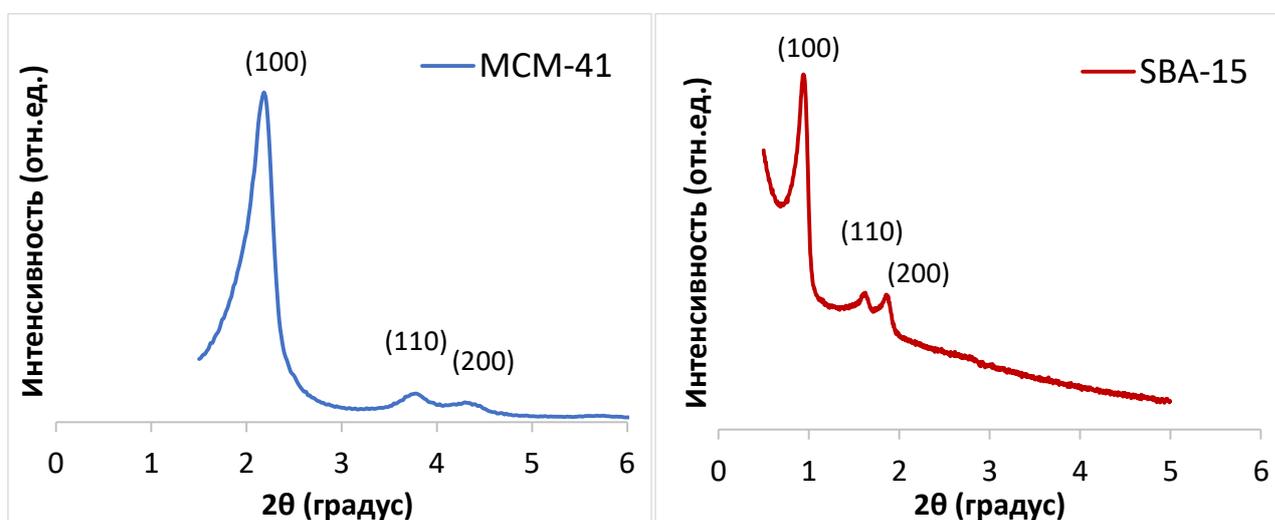


Рисунок 27. Рентгенограммы носителей в области малых углов

4.1.2.2. Нанесение полиоксометаллатов типа Андерсона

Нанесение полиоксометаллатов типа Андерсона на поверхность SBA-15 проводили методом пропитки по влагоемкости с получением катализатора CoMo/SBA и методом суспензионной пропитки с целью получения катализатора, содержащего четвертичный аммонийный катион состава СТА-CoMo/SBA. Для синтезированных материалов продемонстрированы ИК и РФА спектры, изотермы адсорбции/десорбции азота, микрофотографии ПЭМ с картированием EDX (рис. 37 и 38 в п. 4.12.3) и результаты элементного анализа. На приведенных ИК спектрах можно отметить характерные полосы поглощения для мезопористого материала при 1060 и 785 см^{-1} соответствующие валентным ассиметричным и деформационным колебаниям связи Si-O-Si (рис. 28). Также в спектрах образцов отмечены валентные колебания связи Si-OH при 938 см^{-1} . Как было указано ранее, полианион типа Андерсона имеет характеристические полосы поглощения в области 872-892 см^{-1} , связанные с колебаниями группы Mo-O и пик при 545 см^{-1} , отвечающий мостиковой связи Mo-O-Mo [157]. Наличие на ИК-спектрах данной серии пиков подтверждает успешное нанесение полиоксометаллата на поверхность носителя.

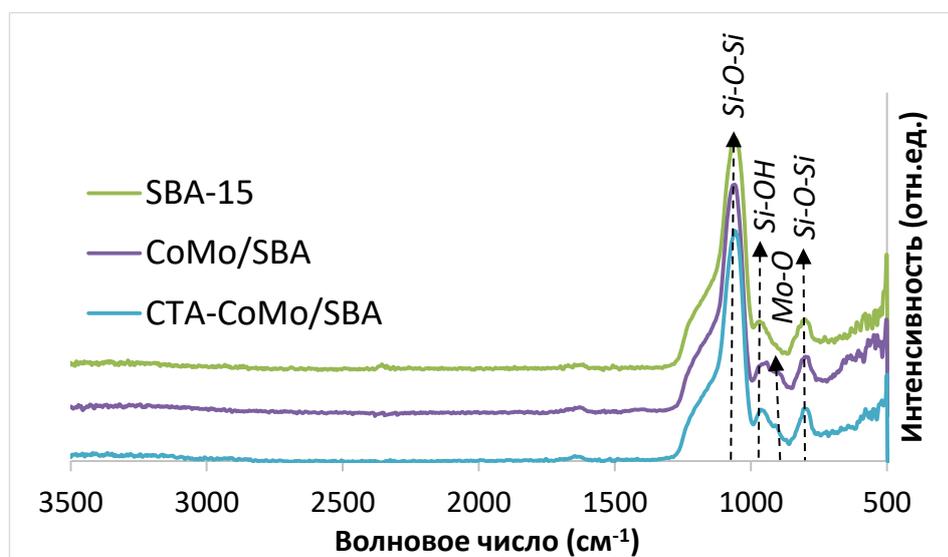


Рисунок 28. ИК спектры нанесенных материалов

Рентгенограммы нанесенных образцов содержат несколько дифракционных пиков при $2\theta = 8-9^\circ$, $11-12^\circ$, $15-18^\circ$, относящиеся к кристаллической структуре полиоксометаллата типа Андерсона (рис. 29) [180]. Аналогичная картина наблюдается для образца СТА-CoMo/SBA, имеющего слабые широкие дифракционные пики, соответствующие полианиону типа Андерсона. Идентификация данной серии пиков свидетельствует об образовании второй фазы на поверхности носителя в процессе синтеза катализаторов путем физической адсорбции активного компонента.

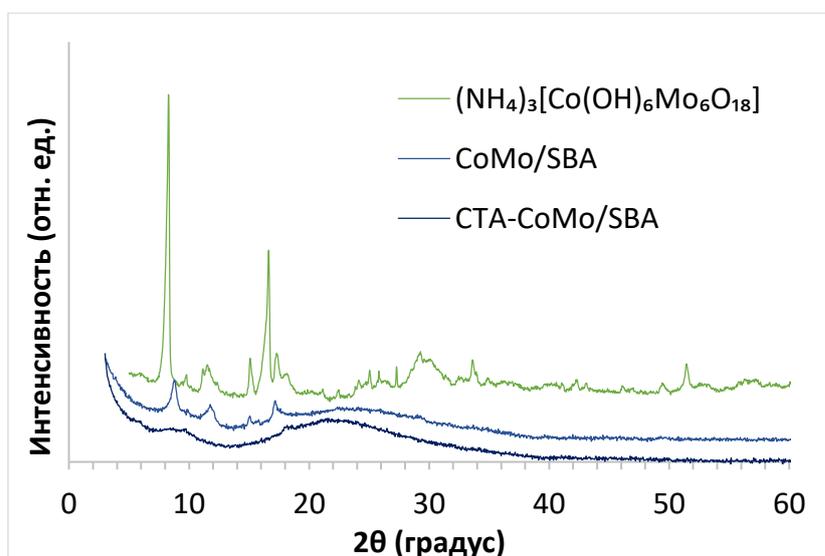


Рисунок 29. Рентгенограммы нанесенных образцов катализаторов

По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для нанесенных материалов (рис. 30А) полученные образцы можно отнести IV типу изотермы с петлей гистерезиса H1, характерной для типичных мезопористых материалов [164]. Замечено, что количество адсорбированного азота для нанесенных образцов катализатора ниже, чем для чистого SBA-15, это свидетельствует о нанесении полиоксометаллата на поверхность носителя, приводящее к частичному заполнению пор и каналов и, следовательно, к снижению доступной поверхности для адсорбции молекул азота. Отметим также, что форма петли немного отличается для катализатора STA-CoMo/SBA, что может быть связано с введением объемного катиона четвертичного аммония внутрь пористого материала. Распределение пор по размеру имеет средний диаметр пор 5,35 нм для CoMo/SBA, однако для STA-CoMo/SBA наблюдается расширение диаметра мезопор с увеличением характера макропор, средний диаметр пор которого составляет около 9 нм (рис. 30Б) [181]. Площадь поверхности по БЭТ и объем пор синтезированных катализаторов ниже, чем у чистого SBA-15, что связано с нанесением полиоксометаллата на внешней поверхности и внутри пор носителя (табл. 9).

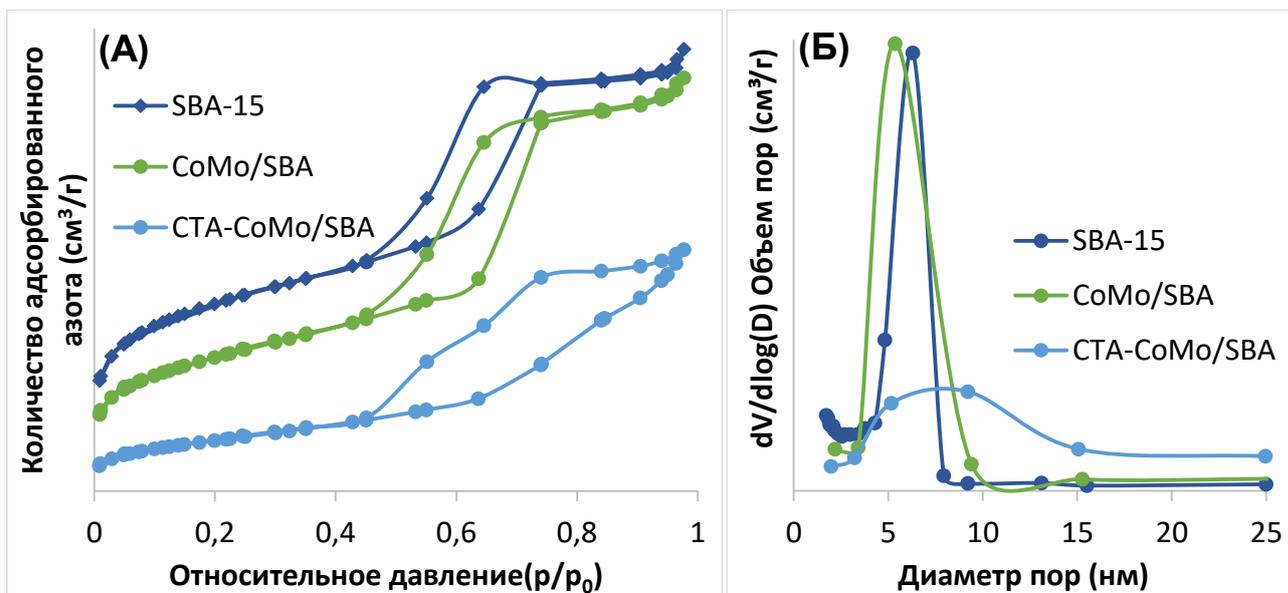


Рисунок 30. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для нанесенных материалов (А) и распределение пор по размерам (Б)

Таблица 9. Текстульные характеристики мезопористых материалов

| Образец | $S_{БЭТ}$, м ² /г | Объем пор, см ³ /г | Размер пор, нм |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|
| SBA-15 | 710 | 0,8 | 6 |
| CoMo/SBA | 512 | 0,72 | 5,35 |
| СТА-CoMo/SBA | 198 | 0,41 | 9 |

По данным элементного анализа, выполненного методом РСФА, для определения количества молибдена в образцах (табл. 10) видно, что нанесение активного компонента $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ в количестве 30% реализовано в полной мере.

Таблица 10. Содержание металлов в нанесенных образцах в соответствии с элементным анализом

| Образец | Молибден, масс. % | | Кобальт, масс. % | | ПОМ ^а , масс. % |
|--------------|-------------------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|
| | Рассчитанное | Фактическое | Рассчитанное | Фактическое | |
| CoMo/SBA | 16,01 | 15,93 | 1,64 | 1,59 | 27,62 |
| СТА-CoMo/SBA | 16,85 | 16,52 | 1,72 | 1,64 | 28,49 |

ПОМ^а - рассчитанное массовое количество полианиона, исходя из результатов РСФА

4.1.2.3. Иммуобилизация полиоксометаллатов типа Андерсона

Для химического связывания полиоксометаллата предварительно проводили модификацию носителей с целью создания катион-формирующих центров различной природы на поверхности и внутри пор мезопористого носителя. Синтез мезопористых силикатов, содержащих различные функциональные группы (амино-, триэтиламмоний-, 1-метилимидазол) реализован по широко известным методикам, описанными в литературе [160-163]. На втором этапе синтеза осуществляли иммобилизацию полиоксометаллата формированием ионной связи между функционализированным катионом аммония носителем и полианионом типа Андерсона с получением гетерогенных катализаторов (рис. 31). Для синтезированных соединений был проведен детальный физико-химический анализ, как промежуточных соединений, так и полученной серии катализаторов, подтверждающие их строение и состав (ИК спектроскопия, РФА, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, твердотельный CP-MAS ^{29}Si и ^{13}C ЯМР, ПЭМ, СЭМ, РФЭС и РСФА на определение содержания металлов).

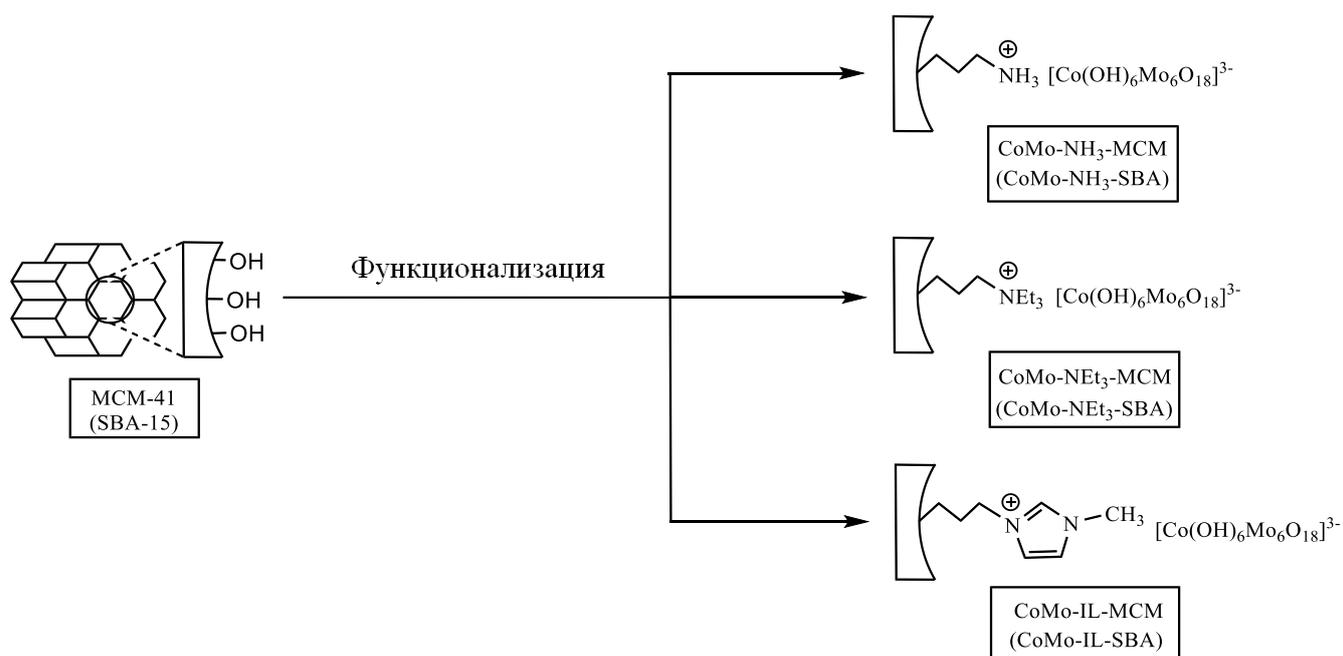


Рисунок 31. Общая схема получения гетерогенных катализаторов

На рисунке 32 продемонстрированы полученные ИК спектры, содержащие характеристические колебания связей Si-O-Si (1049 и 785 см^{-1}), Si-OH (960 см^{-1}), Mo=O (897 см^{-1}), относящиеся к структурам мезопористого материала и полиоксометаллата, соответственно. Кроме того, можно отметить появление слабых полос поглощения при 1560 см^{-1} , относящейся к деформационным связям четвертичного аммонийного катиона, а также пик при 1440 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связей C=C и C=N в молекуле

имидазола [182]. Наличие данной серии пиков свидетельствует об иммобилизации полиоксометаллата типа Андерсона на функционализированной поверхности носителей.

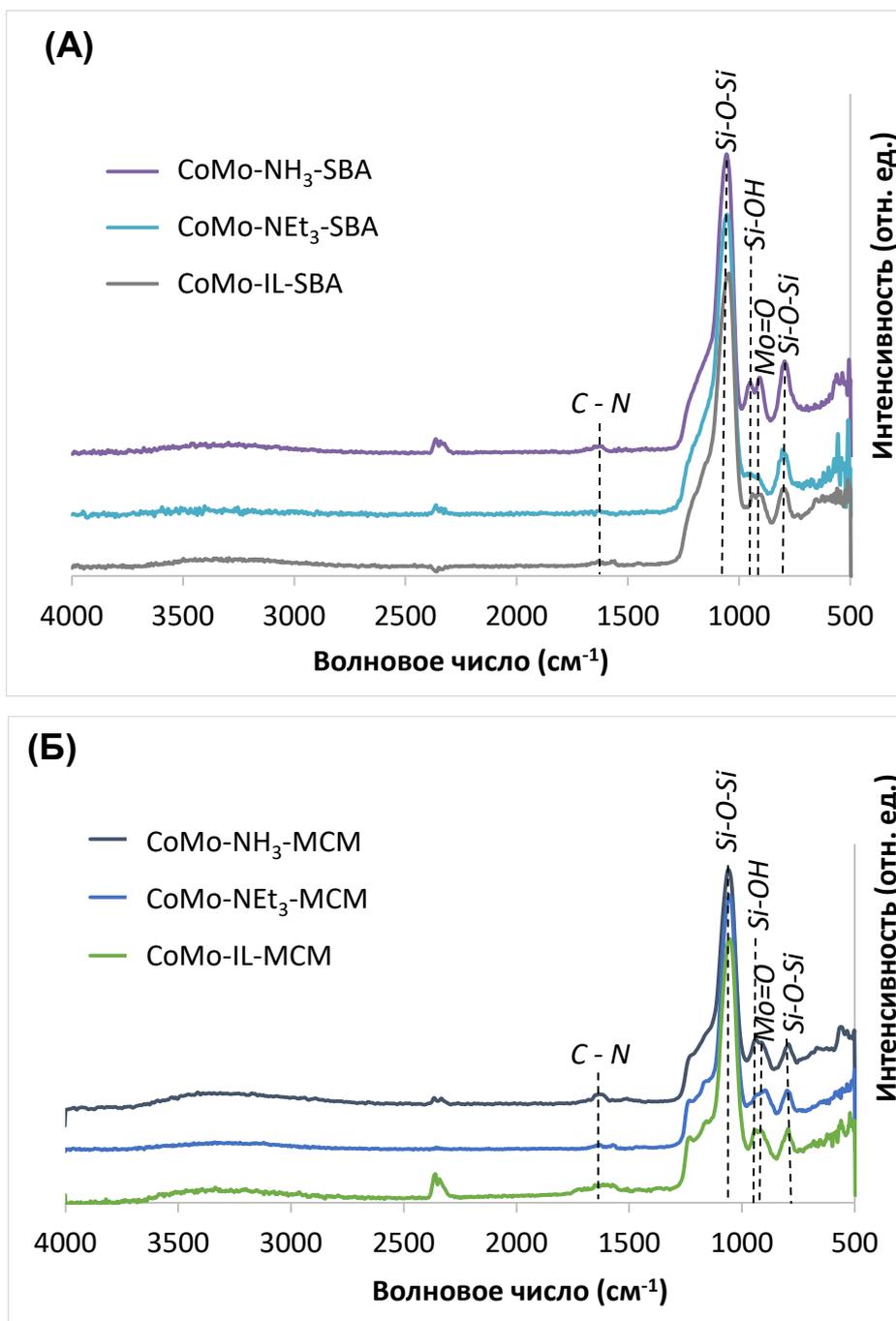


Рисунок 32. ИК спектры полученных иммобилизованных катализаторов для SBA-15 (А) и MCM-41 (Б)

Представленные рентгенограммы образцов в области малых углов являются идентичными с исходными материалами носителей, что говорит о сохранении упорядоченной гексагональной структуры после ковалентной прививки органических фрагментов и иммобилизации полиоксометаллата (рис. 33А). Аналогичный вывод можно

сделать для образцов иммобилизованных на MCM-41 (рис. 33Б). Из рентгенограмм катализаторов в широкой угловой области (рис. 33В) следует, что отсутствие дифракционных пиков полиоксометаллата на синтезированных материалах CoMo-NH₃-SBA и CoMo-IL-SBA свидетельствует об иммобилизации полиоксометаллата внутри пор. Этого нельзя утверждать о материале CoMo-NEt₃-SBA, на спектре которого можно обнаружить слабый сигнал от кристаллической структуры полиоксометаллата. Мы предполагаем, что частично триэтиламмонийные катионы могут находиться на внешней поверхности носителя, образуя более доступные для иммобилизации полиоксометаллата центры, либо частичная адсорбция аммонийной формы полиоксометаллата. Кроме того, было изучено влияние количества органических фрагментов на поверхности носителя типа SBA-15 на его структуру. Как видно, снижение числа катионов для последующей иммобилизации полиоксометаллатом не влияет на структуру мезопористого каркаса (рис. 33Г).

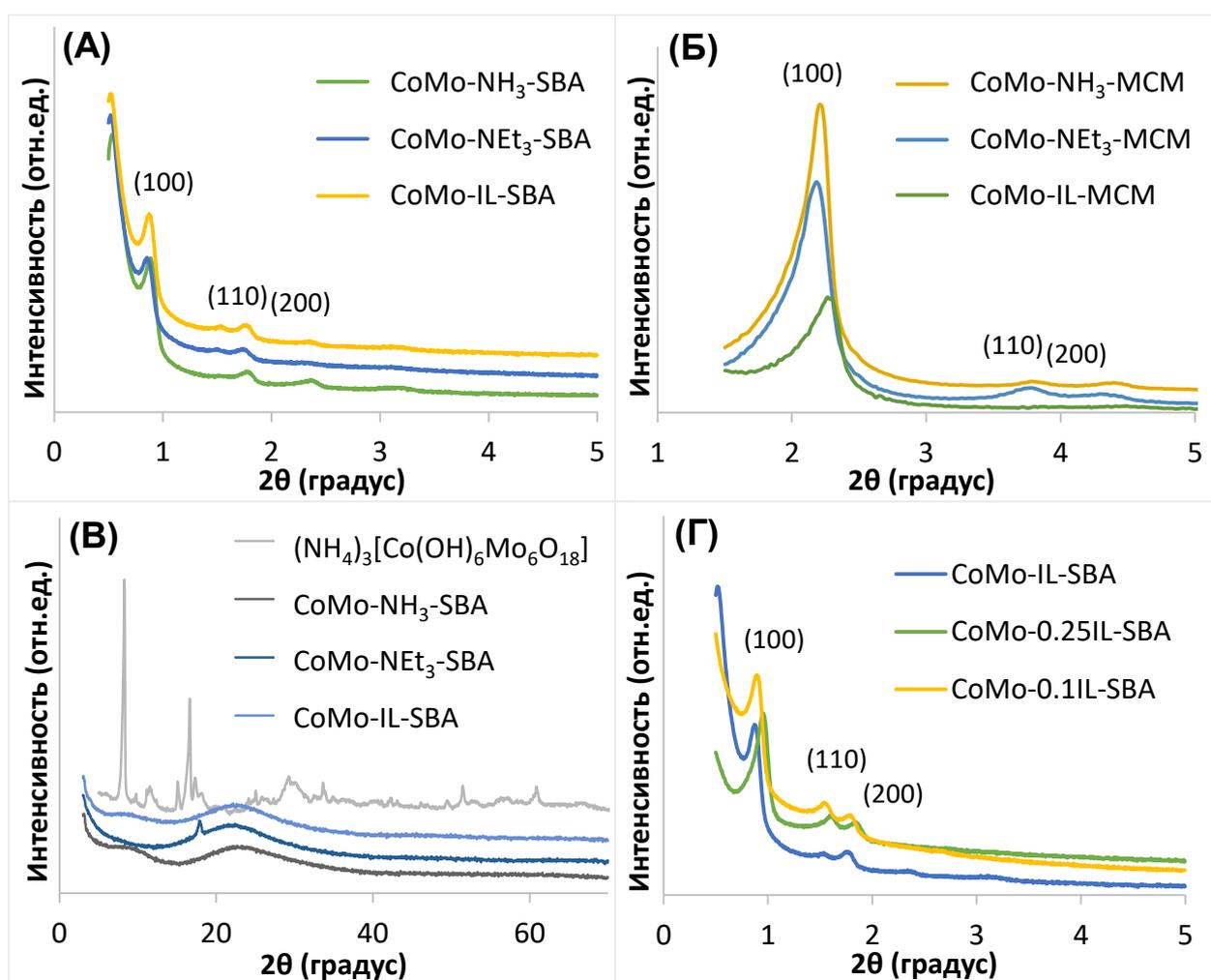


Рисунок 33. Спектры РФА полученных иммобилизованных катализаторов на SBA-15 (А), на MCM-41 (Б), иммобилизованных катализаторов на SBA-15 в широкоугловой области (В) и катализаторов с различным содержанием привитого имидазола (Г)

Изотермы адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам синтезированных катализаторов показаны на рисунке 34. Все образцы относятся к IV типу изотермы с петлей гистерезиса H1, что указывает на сохранение упорядоченной мезопористой структуры после иммобилизации полианиона. Можно отметить, что снижение количества адсорбированного азота и смещение петли гистерезиса в сторону более низкого относительного давления для образцов полученных катализаторов свидетельствует о химическом закреплении полиоксометаллата типа Андерсона на материале носителя [5]. Распределение пор по размеру имеет мономодальный вид и показывает средний диаметр пор порядка 5,2 нм и 2 нм для материалов на SBA-15 и MCM-41, соответственно (рис. 34B). Текстульные характеристики полученных катализаторов систематизированы в таблицах 11-13. Как видно, площадь поверхности по БЭТ и объем пор снижаются по мере заполнения пор привитыми органическими фрагментами и иммобилизованными полиоксометаллатами. Снижение числа введенных катион-формирующих центров уменьшает расход полианиона для иммобилизации и значительно повышает площадь поверхности. Все полученные результаты доказывают успешное связывание полиоксометаллата на внутренней поверхности пор носителей.

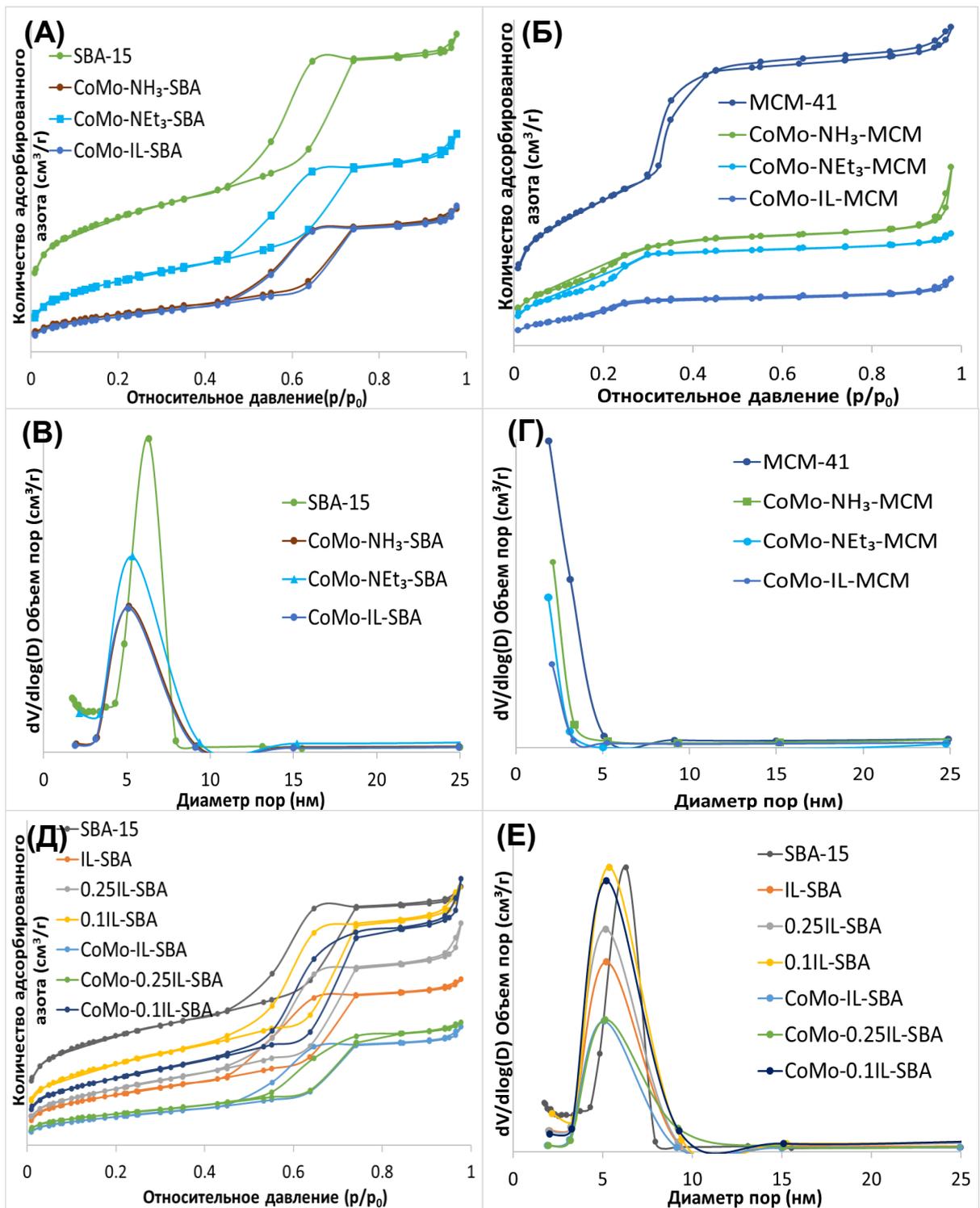


Рисунок 34. Изотермы адсорбции/десорбции азота для катализаторов на SBA-15 (А), на MCM-41 (Б), распределение пор ВПН по размерам для катализаторов на SBA-15 (В), на MCM-41 (Г), изотерма (Д) и распределение пор (Е) для синтезированных материалов с различным содержанием органических фрагментов на основе имидазола

Таблица 11. Текстуальные характеристики образцов катализаторов на SBA-15

| Катализатор | $S_{БЭТ}, м^2/г$ | Объем пор, $см^3/г$ | Размер пор, нм |
|----------------------------|------------------|---------------------|----------------|
| SBA-15 | 710 | 0,80 | 6,03 |
| CoMo-NH ₃ -SBA | 204 | 0,34 | 5,26 |
| CoMo-NEt ₃ -SBA | 383 | 0,53 | 5,8 |
| CoMo-IL-SBA | 196 | 0,35 | 5,36 |

Таблица 12. Текстуальные характеристики образцов катализаторов на MCM-41

| Катализатор | $S_{БЭТ}, м^2/г$ | Объем пор, $см^3/г$ | Размер пор, нм |
|----------------------------|------------------|---------------------|----------------|
| MCM-41 | 854 | 0,7 | 3 |
| CoMo-NH ₃ -MCM | 630 | 0,66 | 2,91 |
| CoMo-NEt ₃ -MCM | 533 | 0,42 | 2,7 |
| CoMo-IL-MCM | 293 | 0,25 | 2,74 |

Таблица 13. Текстуальные характеристики IL-SBA и CoMo-IL-SBA с различным содержанием органических фрагментов

| Катализатор | $S_{БЭТ}, м^2/г$ | Объем пор, $см^3/г$ | Размер пор, нм |
|-----------------|------------------|---------------------|----------------|
| 0.1IL-SBA | 536 | 0,77 | 5,89 |
| 0.25IL-SBA | 376 | 0,65 | 5,73 |
| IL-SBA | 335 | 0,49 | 5,48 |
| CoMo-0.1IL-SBA | 443 | 0,68 | 5,77 |
| CoMo-0.25IL-SBA | 208 | 0,48 | 5,57 |
| CoMo-IL-SBA | 196 | 0,35 | 5,36 |

Для качественного определения содержания углеродного компонента для образцов с варьируемым числом фрагментов имидазола на промежуточных соединениях состава IL-SBA, 0.25IL-SBA и 0.1IL-SBA были исследованы методом спектроскопии ЯМР в твердой фазе. Согласно полученным спектрам твердого тела на ядрах ²⁹Si, представленных на рисунке 35А, наблюдается три пика при -44, -50 и -64 ppm, относящиеся к атомам кремния в положениях $[-CH_2-Si(OR)_2(OSi≡)]$, $[-CH_2-Si(OR)(OSi≡)_2]$ и $[-CH_2-Si(OSi≡)_3]$, соответственно [183]. Данные результаты подтверждают присутствие ковалентно связанных силанольных групп в полученных образцах соединений, что свидетельствует о прививке имидазолиевого фрагмента к мезопористому каркасу диоксида кремния. На спектрах также имеются интенсивные пики при -93 и -105 ppm, приписанные к группам $[Si(SiO)_3OH]$ и $[Si(SiO)_4]$, локализованных непосредственно в мезопористом каркасе [184]. Спектры ЯМР твердого тела на ядрах ¹³C изображены на рисунке 35Б. Сигналы при 136, 123 и 36 ppm

соответствуют атомам углерода в C=C и C=N и метильному атому углерода (-CH₃) в имидазольном кольце. Три пика при 8, 23 и 51 ppm относятся к атомам углерода в пропильной группе силана (-Si-CH₂-CH₂-CH₂-), соответственно. Данные результаты доказывают модификацию мезопористого силиката углеродными компонентами, что хорошо согласуется с литературными данными [185, 186].

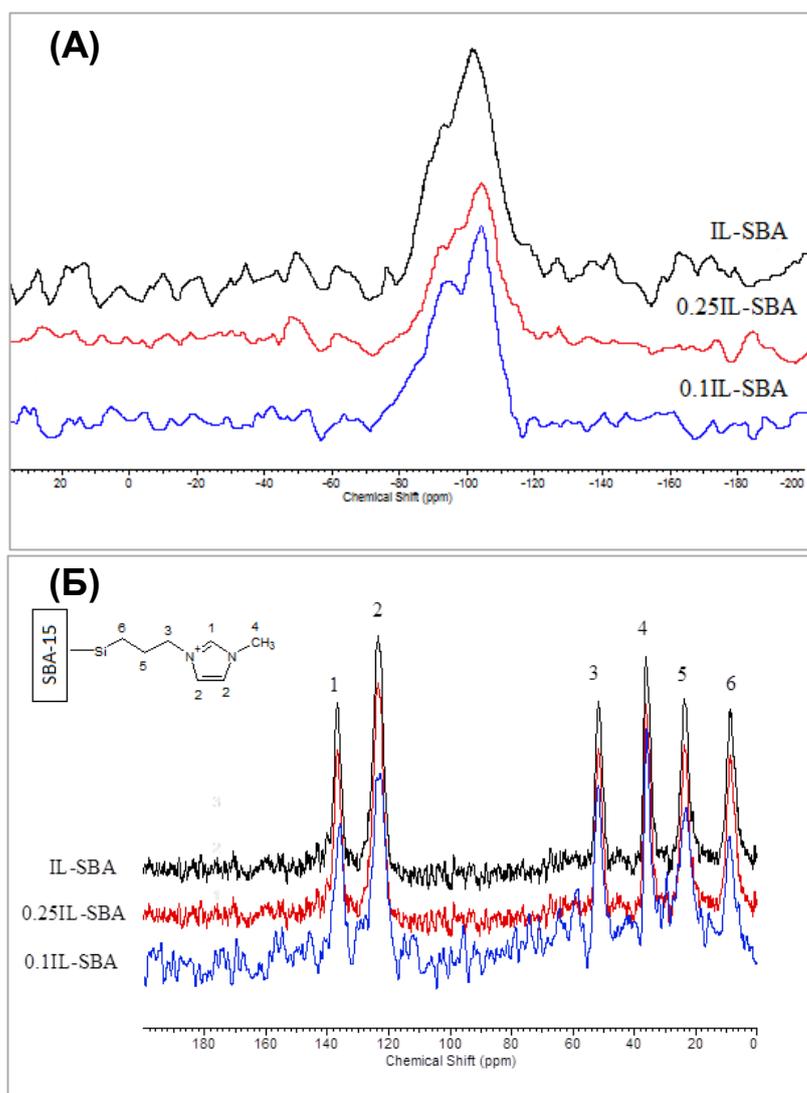


Рисунок 35. Спектры ЯМР твердого тела на ядрах ²⁹Si (А) и ¹³С (Б) для промежуточных соединений, содержащих катион 1-метилимидазолия

Для изучения морфологии синтезированных образцов сняты и обработаны микрофотографии ПЭМ с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Структура чистого SBA-15 (рис. 36А) представляет собой высокоупорядоченный гексагональный массив пор с параллельными каналами щелевидной формы. На рисунке 36Б-В продемонстрированы образцы CoMo/SBA и СТА-CoMo/SBA, приготовленные методом пропитки, на которых видно, что поверхность носителя покрыта

хаотично расположенными темными сферическими частицами, указывающие на адсорбцию частиц полиоксометаллата на поверхности мезопористого материала. Дополнением к этому являются изображения EDX, на которых отчетливо наблюдается, что частицы полиоксометаллата образуют вторую фазу, отделенную от поверхности носителя (рис. 37-38). В сравнении с нанесенным полианионом на микрофотографиях (рис. 36Г-Е) видно, что катализаторы, полученные путем модификации поверхности носителя и последующей иммобилизацией полиоксометаллата, имеют четкую упорядоченную мезопористую структуру с равномерным распределением полиоксометаллата на поверхности мезопористого носителя, согласно картированию EDX (рис. 39-41).

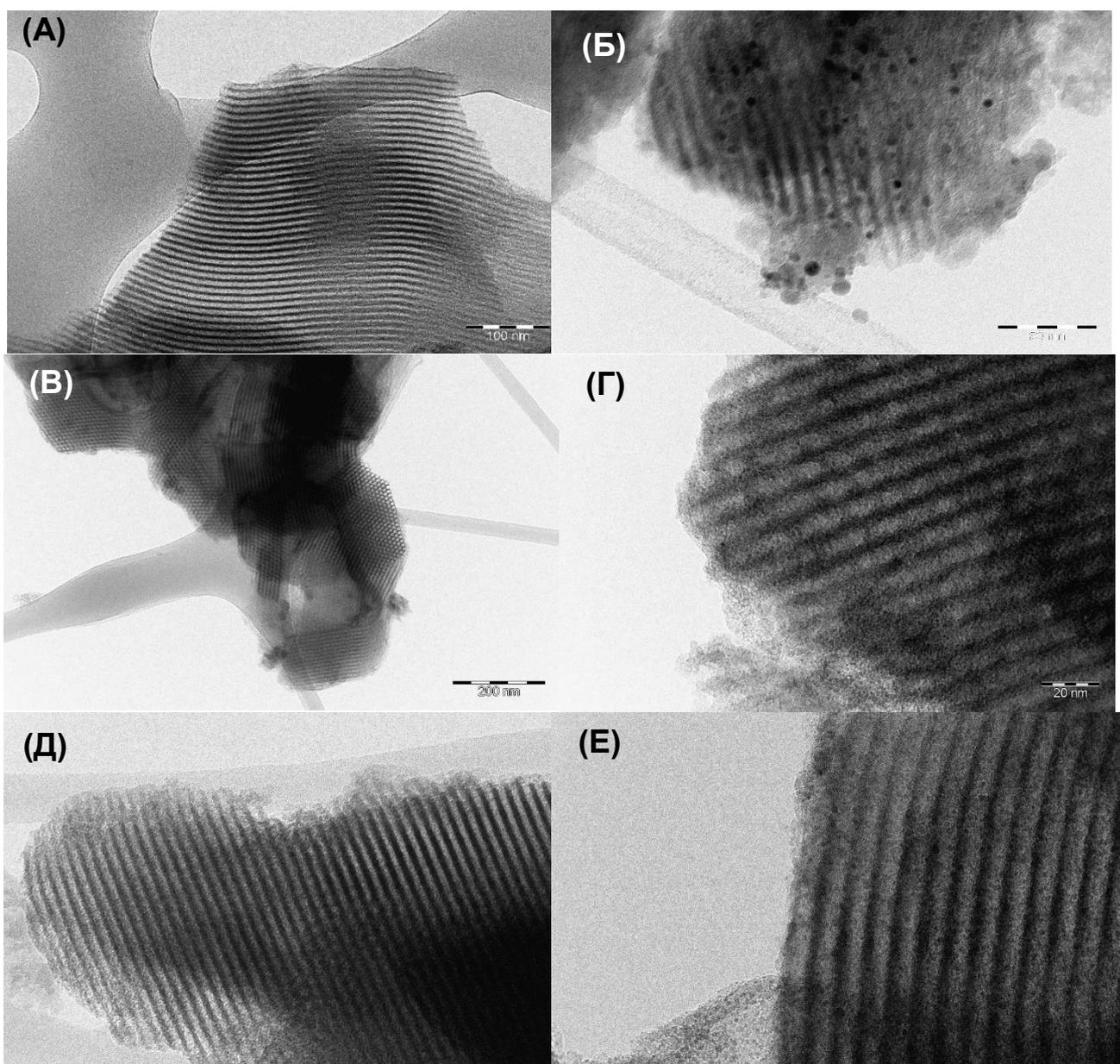


Рисунок 36. Микрофотографии ПЭМ (А) SBA-15, (Б) CoMo/SBA, (В) СТА-CoMo/SBA, (Г) CoMo-NH₃-SBA, (Д) CoMo-NEt₃-SBA, (Е) CoMo-IL-SBA

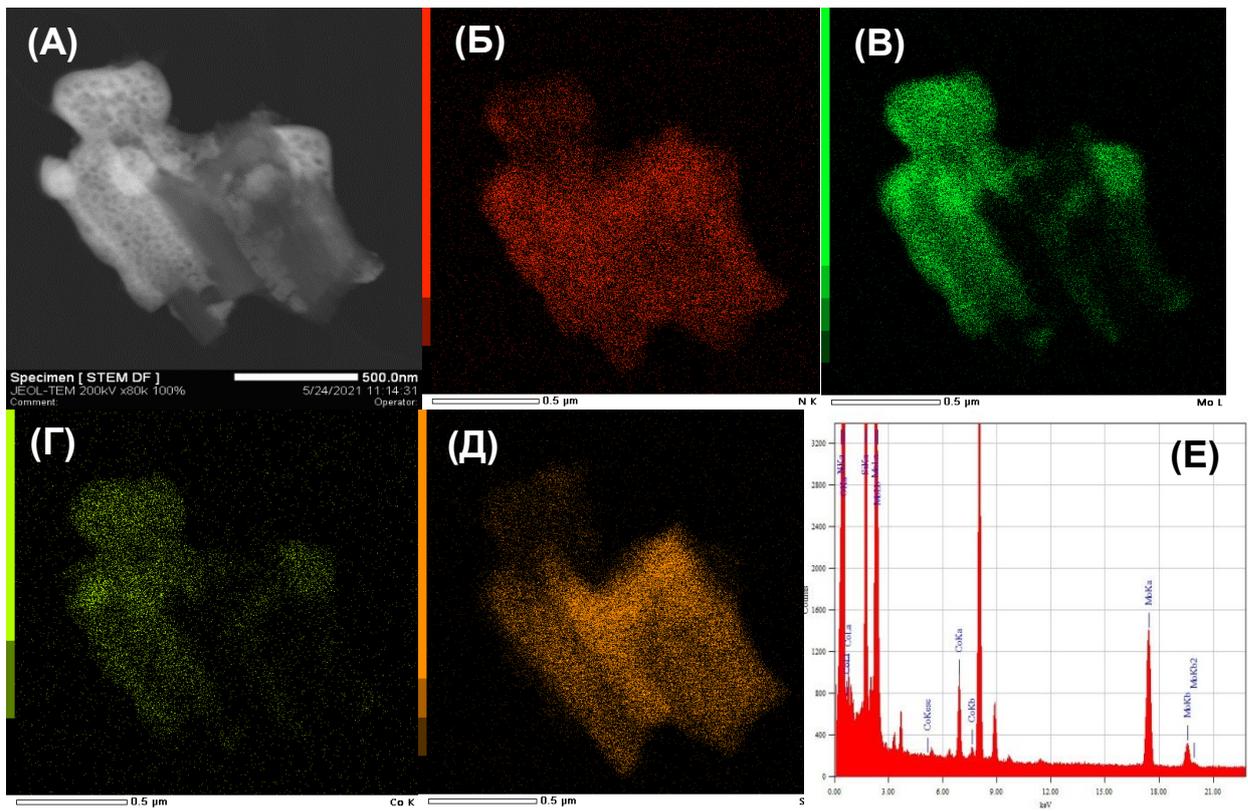


Рисунок 37. Изображения CoMo/SBA в режиме HAADF (A) и элементного распределения N (Б), Mo (B), Co (Г), Si (Д) и общий спектр (E), полученные методом EDX

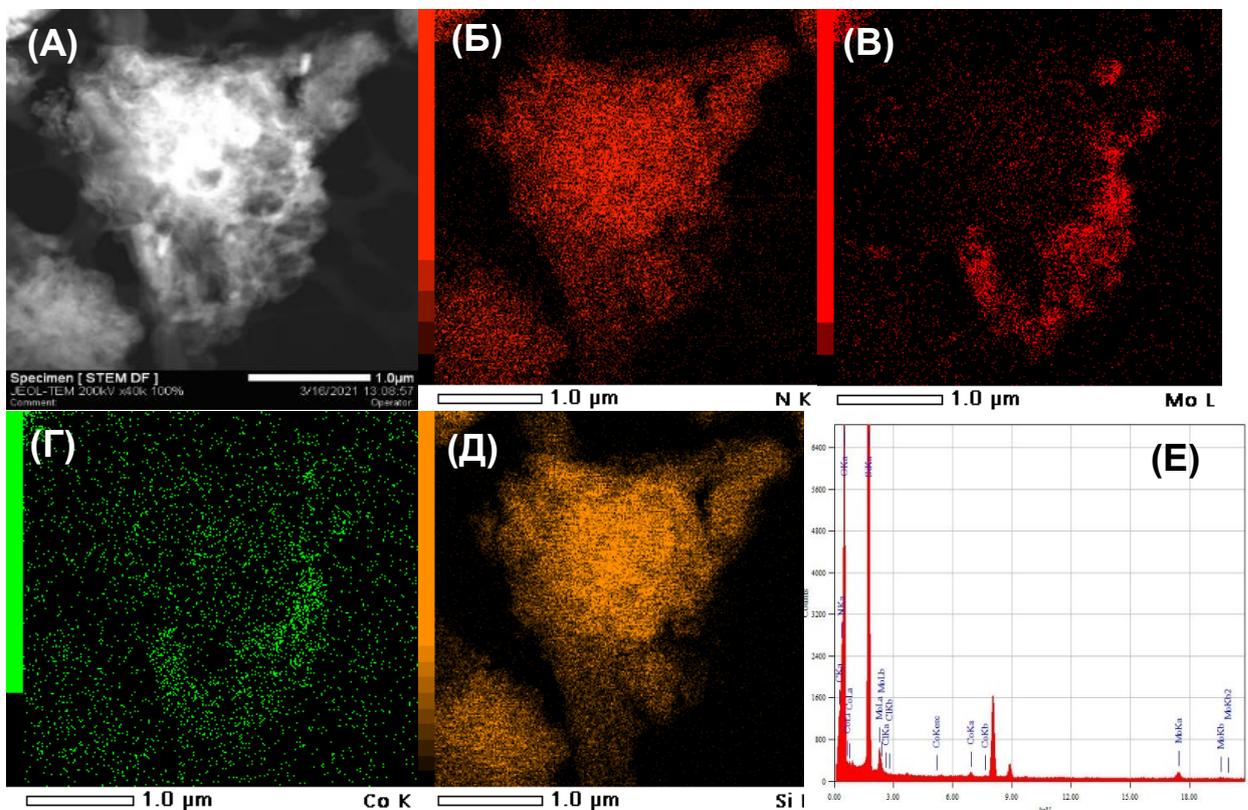


Рисунок 38. Изображения СТА-CoMo/SBA в режиме HAADF (A) и элементного распределения N (Б), Mo (B), Co (Г), Si (Д) и общий спектр (E), полученные методом EDX

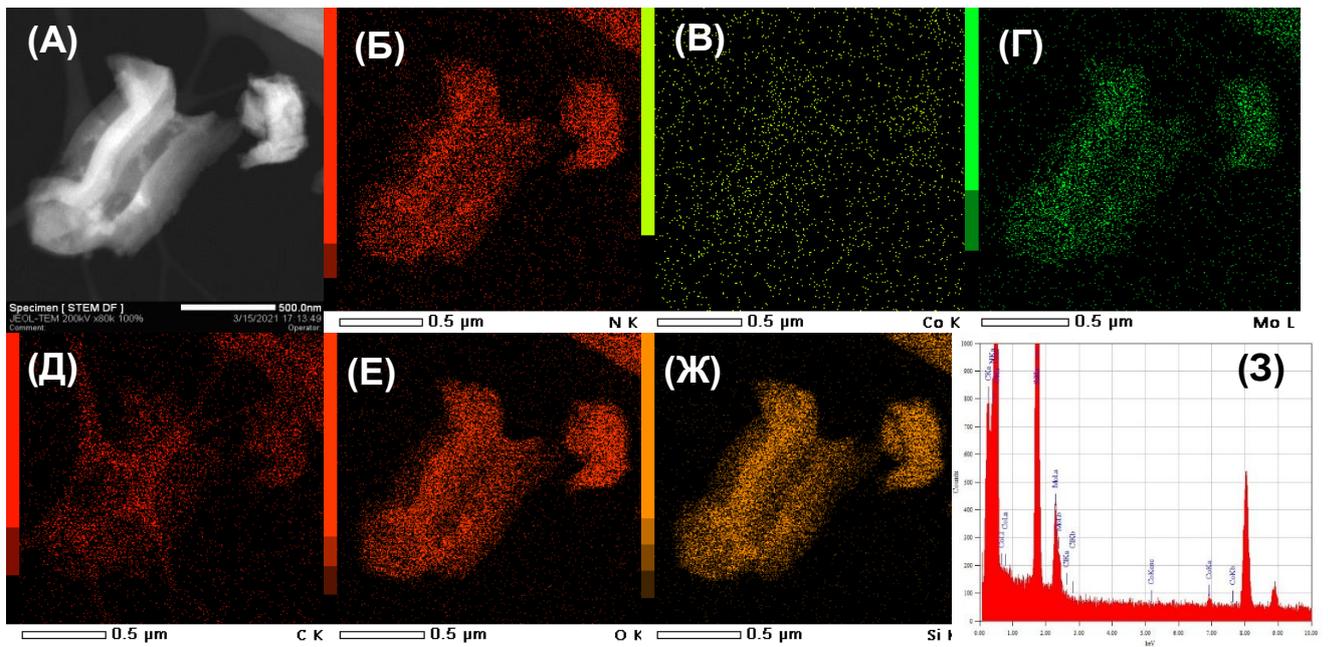


Рисунок 39. Изображения CoMo-NH₃-SBA в режиме HAADF (А) и элементного N (Б), Со (В), Мо (Г), С (Д), О (Е), Si (Ж) и общий спектр (З), полученные методом EDX

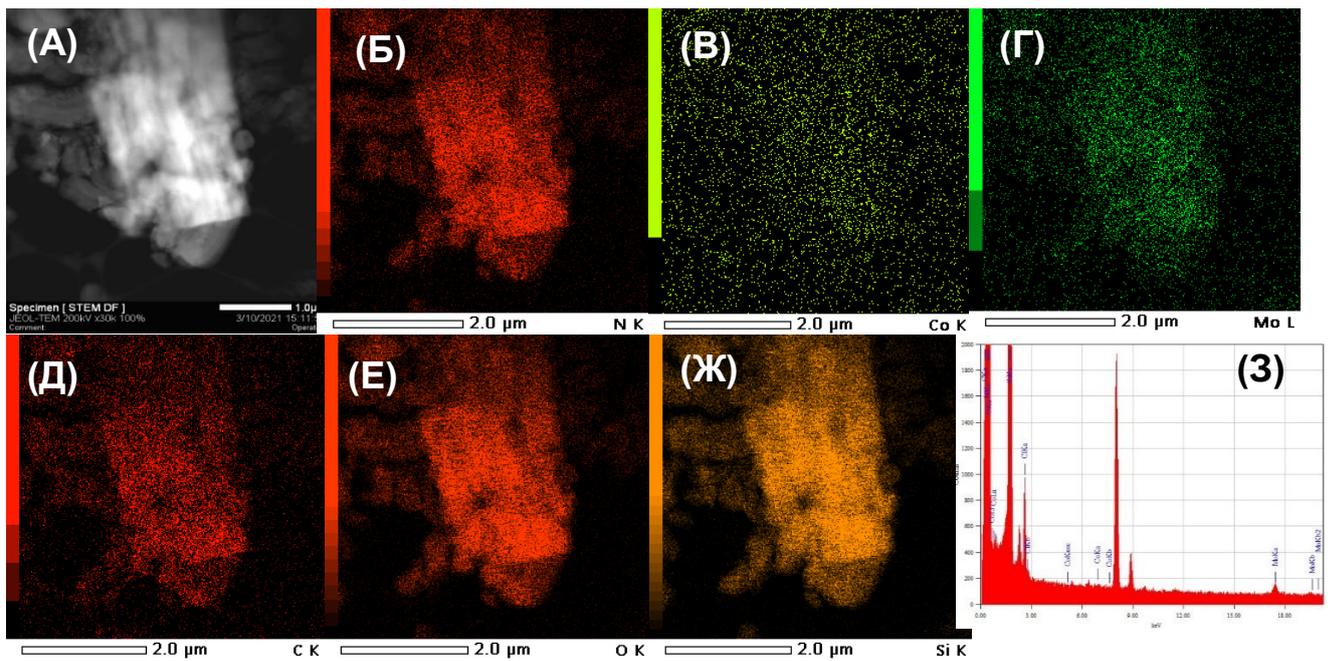


Рисунок 40. Изображения CoMo-NEt₃-SBA в режиме HAADF (А) и элементного распределения N (Б), Со (В), Мо (Г), С (Д), О (Е), Si (Ж) и общий спектр (З), полученные методом EDX

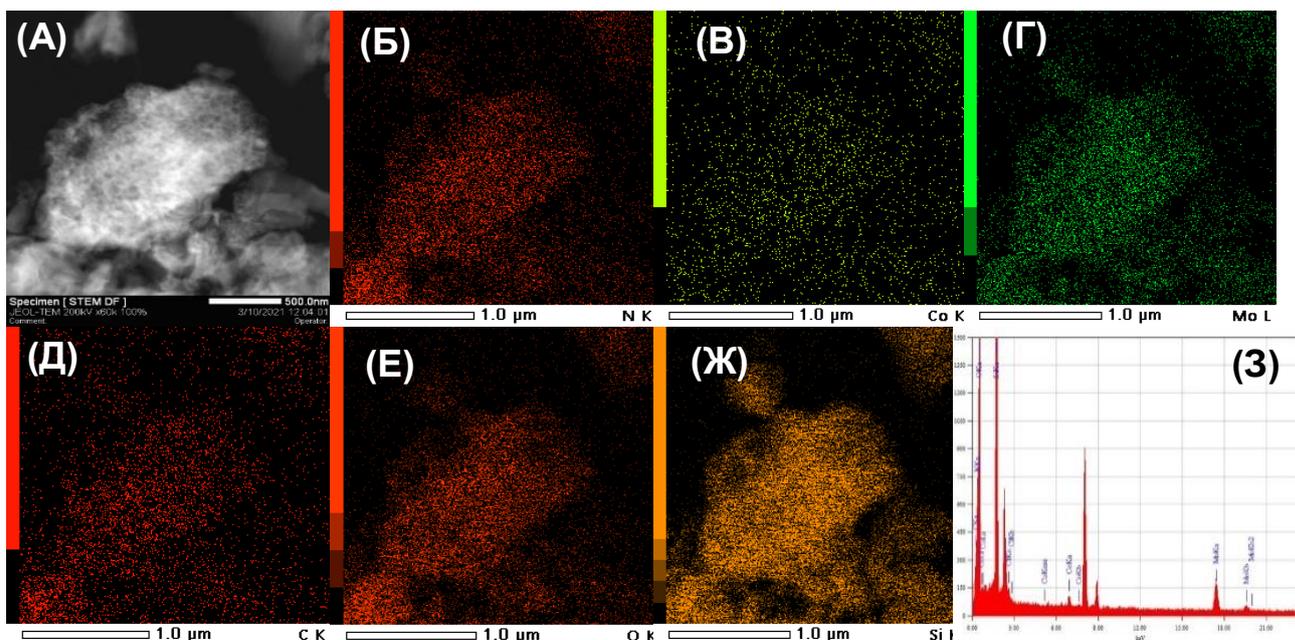


Рисунок 41. Изображения CoMo-IL-SBA в режиме HAADF (А) и элементного распределения N (Б), Co (В), Mo (Г), С (Д), O (Е), Si (Ж) и общий спектр (З), полученные методом EDX

Микрофотографии СЭМ образцов гетерогенных катализаторов, приведенных на рисунке 42, показывают морфологию длинного стержня в виде пучка с размером частиц менее 1 мкм. Идентичная морфология наблюдается для типичного SBA-15 в работах [187, 188]. Синтезированные материалы имеют типичную морфологию волокнистого типа, что указывает об отсутствии влияния этапов модификации и иммобилизации полиоксометаллата на структуру поверхности мезопористого носителя.

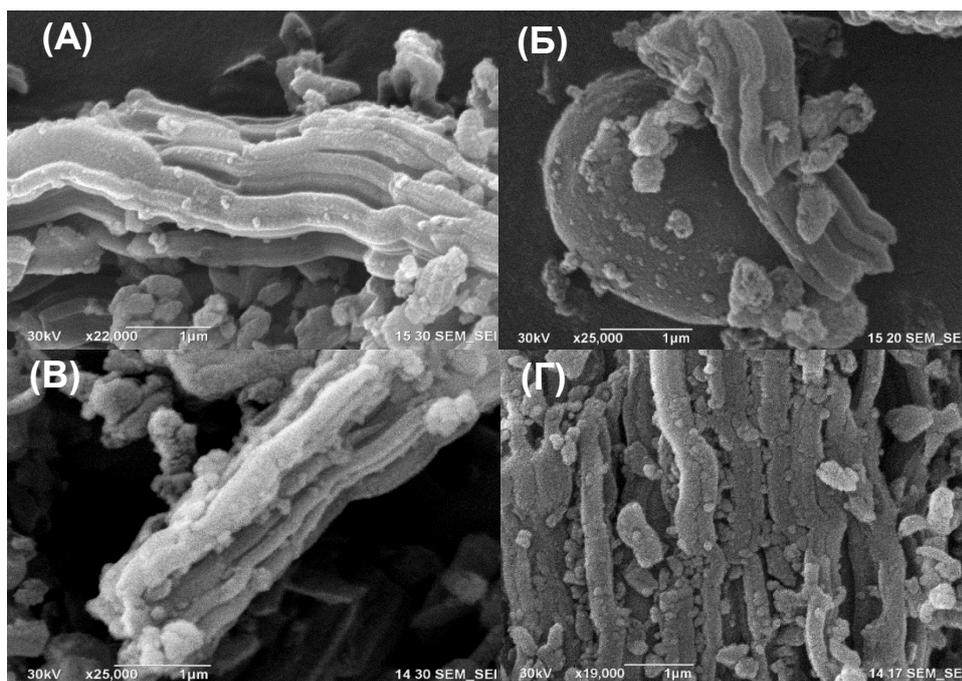


Рисунок 42. Микрофотографии СЭМ образцов CoMo/SBA (А), STA-CoMo/SBA (Б), CoMo-NH₃-SBA (B), CoMo-IL-SBA (Г)

Количественное содержание металлов в синтезированных катализаторах определяли методом элементного анализа, результаты которого представлены в таблице 14. Фактическое содержание кобальта и молибдена коррелирует с теоретически рассчитанным, что подтверждает полноту иммобилизации полиоксометаллата. В случае CoMo-NEt₃-MCM(SBA) наблюдается слегка заниженное содержание металлов в образцах, что может связано с ограниченным количеством привитых триэтиламмонийных фрагментов на поверхности носителя. Также отметим, что с уменьшением числа привитых катионных фрагментов происходит пропорциональное снижение содержания полиоксометаллата на синтезированном материале.

Таблица 14. Результаты элементного анализа полученных материалов

| Образец | Молибден, масс. % | | Кобальт, масс. % | | Рассчитанное методом РСФА количество ПОМ, масс. % |
|----------------------------|-------------------|-------|------------------|-------|---|
| | Теор. | Факт. | Теор. | Факт. | |
| CoMo-NH ₃ -SBA | 16,36 | 16,27 | 1,67 | 1,65 | 28,66 |
| CoMo-NEt ₃ -SBA | 16,18 | 14,95 | 1,66 | 1,41 | 24,57 |
| CoMo-IL-SBA | 16,22 | 16,11 | 1,66 | 1,60 | 27,79 |
| CoMo-0.25IL-SBA | 10,49 | 10,21 | 1,07 | 1,00 | 17,37 |
| CoMo-0.1IL-SBA | 5,09 | 5 | 0,52 | 0,48 | 8,34 |
| CoMo-NH ₃ -MCM | 16,0 | 15,5 | 1,6 | 1,6 | 27,80 |
| CoMo-NEt ₃ -MCM | 15,8 | 11,2 | 1,6 | 1,12 | 19,56 |
| CoMo-IL-MCM | 15,8 | 14,7 | 1,6 | 1,5 | 26,05 |

Согласно результатам РФЭ-исследований на обзорных спектрах поверхности порошков наблюдаются линии кислорода: O1s, O2s, Оже-линии кислорода OKLL, углерода C1s, кремния: Si2s, Si2p, а также ряд линий молибдена: Mo3p, Mo3d (рис. 43). Дублет в регионе Mo3d-электронов (рис. 44А) можно разделить на две составляющие, которые можно соотнести с состояниями Mo⁵⁺ с положением пика Mo3d5/2 231,9±0,1 эВ и Mo⁶⁺ с максимумом указанной линии 232,8±0,1 эВ. На спектре Co2p3/2-электронов наблюдается два пика: один из которых можно отнести к Co²⁺ с 781,7 эВ, а второй к характерному саттелиту. Пик Co³⁺, характерный для полиоксометаллата типа Андерсона, не был обнаружен из-за низкого содержания гетероатома в полученном материале (рис. 44Б).

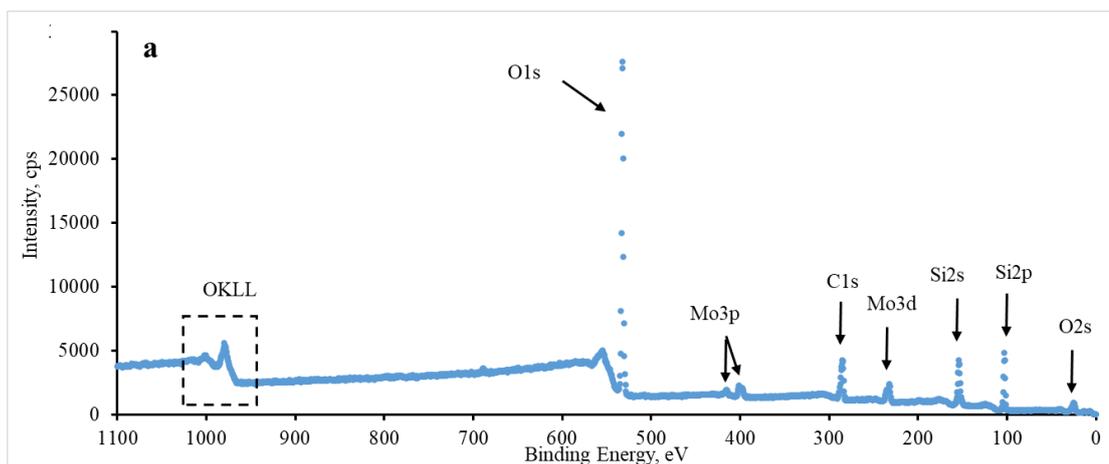


Рисунок 43. Обзорный РФС спектр катализатора CoMo-IL-SBA

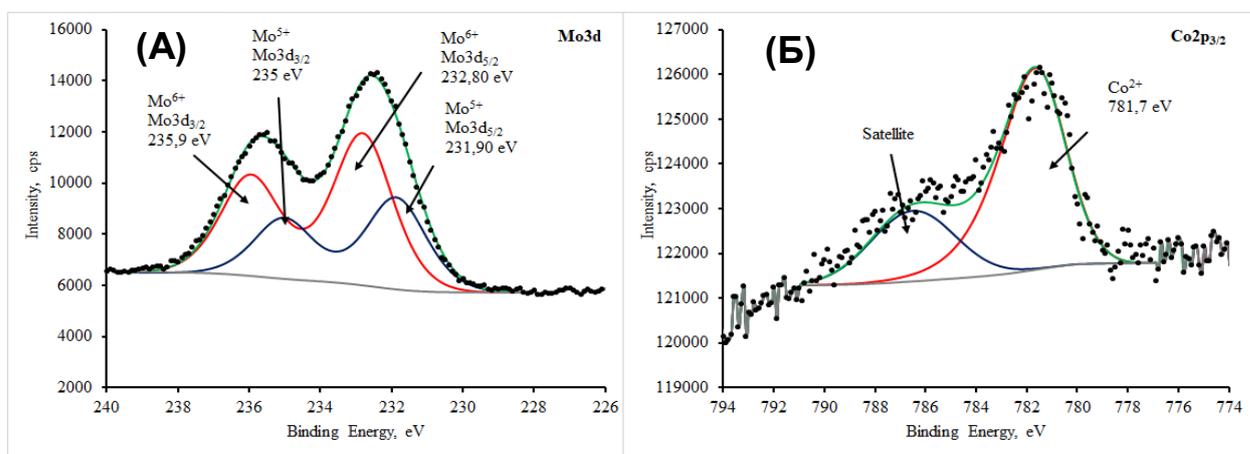


Рисунок 44. РФС спектр катализатора CoMo-IL-SBA: (А) профиль Mo3d, (Б) Co2p

4.2. Аэробное окисление углеводородного модельного топлива

На первом этапе работы были синтезированы и изучены различные каталитические системы, представляющие собой металламещенные полиоксометаллаты типа Кеггина и Андерсона и их модифицированные производные. Кроме того, были получены нанесенные и иммобилизованные полиоксометаллаты типа Андерсона на поверхности мезопористых силикатов типа MCM-41 и SBA-15. Применение полиоксометаллатов, содержащих два типа металлов, в частности кобальта в качестве центрального гетероатома и молибдена (или вольфрама) в качестве адденды, в реакциях аэробного окислительного обессеривания обусловлено их способностью инициировать процесс автоокисления углеводородов и координировать атомы серы на металлическом центре [189, 190]. Активность разработанных катализаторов исследовали в реакции аэробного окисления модельного топлива, содержащего дибензотиофен (ДБТ) в качестве сернистого субстрата, относящегося к классу конденсированных производных тиофена, и декалин в качестве высококипящего и инертного растворителя. ДБТ является наиболее трудноокисляемым конденсированным производным

из ряда сераорганических соединений, включающих меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, поэтому именно он был использован как серосодержащий субстрат для оценки каталитической активности разработанных материалов в реакции окисления. Из литературы известно [15], что реакция аэробного окисления ДБТ протекает с образованием промежуточного термодинамически нестабильного сульфоксида и продукта полного окисления – сульфона, согласно уравнению реакции, представленной на рисунке 45.

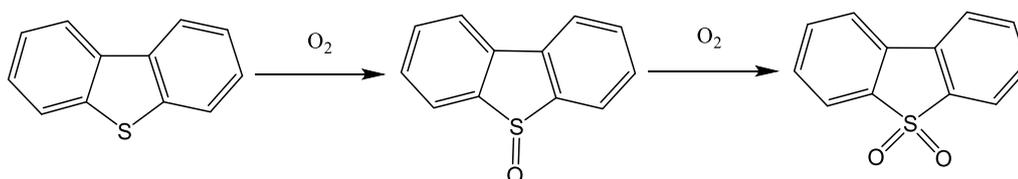


Рисунок 45. Схема аэробного окисления ДБТ

Состав модельного топлива, реакционной смеси и продуктов окисления анализировали методом газовой хроматографии с использованием метода абсолютной калибровки. На рисунке 46 изображена классическая хроматограмма реакционной смеси, содержащей дибензотиофен как модельный субстрат, до и после реакции окисления. Исходя из экспериментальных данных и представленных хроматограмм, основными продуктами окисления ДБТ является сульфон дибензотиофена.

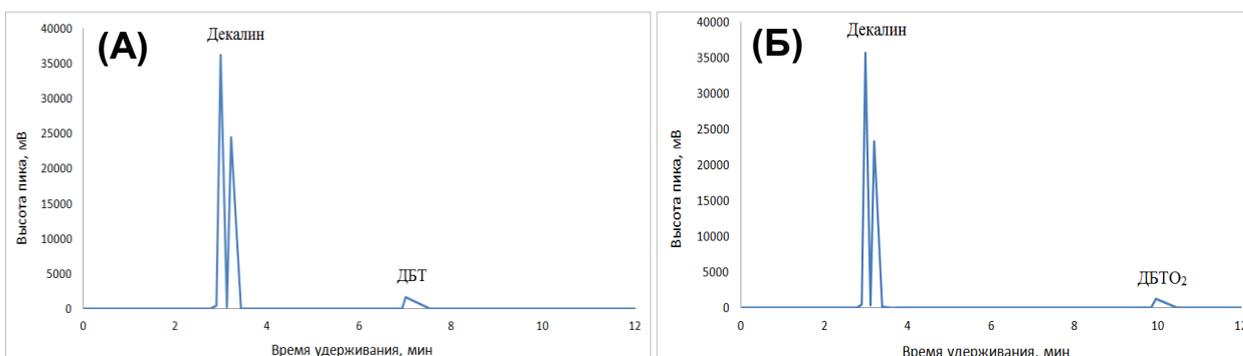


Рисунок 46. Хроматограмма исходной модельной смеси (А) и после реакции окисления (Б)

4.2.1. Природа полиоксометаллата

Для исследования каталитической активности полученные материалы, представляющие собой цетилтриметиламмонийный катион и полиоксометаллат анион, были испытаны в реакции аэробного окисления модельного топлива (табл. 15). Среди синтезированных металлзамещенных полиоксометаллатов структуры Кеггина и Андерсона отличительно высокую активность проявляют кобальтмолибденовые структуры полианионов состава $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$, в присутствии которых

достигается 90% и 95% конверсии ДБТ, соответственно, при 120°C в течение 1 ч.

Таблица 15. Результаты каталитической активности металлзамещенных полиоксометаллатов, модифицированных цетилтриметиламмонийными катионами (СТА). Условия реакции: 120°C, катализатор: сера=1:30 (мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч, 1 ч

| Тип полиоксометаллата | Гетероатом (локализация) | Катализатор | Конверсия ДБТ, % |
|-----------------------|-----------------------------------|---|------------------|
| Кеггин | Фосфор | СТА ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] | 9 |
| | | СТА ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] | 11 |
| | Кобальт (центральный гетероатом) | СТА ₆ [Co ^{II} Mo ₁₂ O ₄₀] | 90 |
| | | СТА ₅ [Co ^{III} W ₁₂ O ₄₀] | 17 |
| | | СТА ₆ [Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀] | 3 |
| | Кобальт (внешняя лигандная сфера) | СТА ₅ [PMo ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉] | 47 |
| | | СТА ₅ [PW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉] | 35 |
| Андерсон | Центральный гетероатом | СТА ₃ [Co(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] | 95 |

Как указывают литературные данные [191], атомы адденды в структуре полиоксометаллатов влияют на устойчивость молекулы. Из представленных результатов можно заметить, что вольфрамсодержащие полиоксометаллаты проявляют значительно более низкую активность в реакциях аэробного обессеривания, чем аналогичные полиоксомолибдаты. Исходя из этого можно предположить, что атомы вольфрама оказывают более высокий стабилизирующий эффект на структуру полиоксометаллата, обеспечивая тем самым более высокую устойчивость в реакциях окисления, чем атомы молибдена в аналогичной молекуле [192]. Также отметим, что полиоксометаллаты, где ионы кобальта выступают в качестве центрального гетероатома, являются более каталитически активными, что может быть обусловлено более сильными электронными эффектами между переходными металлами. В результате этого кобальтмолибденовые структуры полиоксометаллатов демонстрируют более высокую каталитическую активность и эффективность в окислении ДБТ кислородом воздуха. Кроме того, высокая активность полианиона типа Андерсона может быть также связана со специфическим кристаллическим строением, особенность которого заключается в открытом расположении атома кобальта, что делает его доступным

по отношению к окислителю и субстрату (рис. 47).

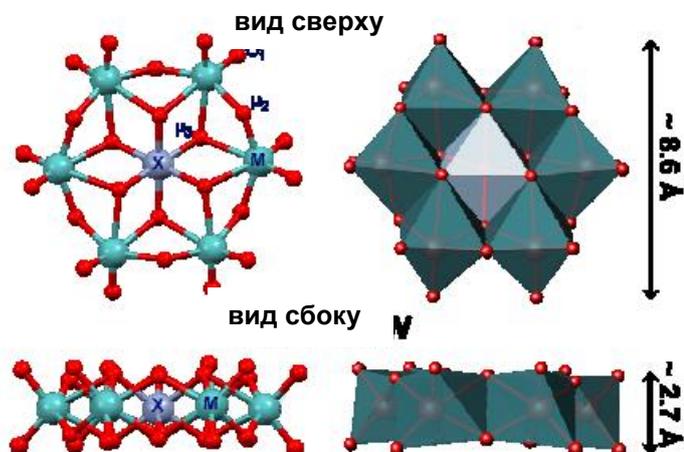


Рисунок 47. Структурное изображение полиоксометаллата типа Андерсона (вид сверху, вид сбоку)

Таким образом, полианион типа Андерсона был выбран как активная фаза катализатора для дальнейшего исследования реакций аэробного обессеривания модельного и реального топлива в связи с более высокими выходами в процессе синтеза полиоксометаллата с возможностью выделения водорастворимой аммонийной формы и более высокой каталитической активностью, продемонстрированной в реакции окисления ДБТ кислородом воздуха.

4.2.2. Роль металлического иона в полиоксометаллате

Для определения влияния природы гетероатома были исследованы каталитические системы, содержащие полиоксометаллат-анион типа Андерсона с различными переходными металлами, в качестве которых рассматривали железо, кобальт и хром, обозначенные как СТА_FeMo, СТА_CoMo и СТА_CrMo, соответственно (рис. 48). Как видно из графика в присутствии указанных полиоксометаллатов наблюдается каталитический эффект в окислении ДБТ кислородом воздуха. Для сравнения приведены результаты аэробного окисления в отсутствие катализатора, где конверсия ДБТ составляет 3%, а в присутствии аммонийной формы катализатора $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ - 23% конверсии за 2 часа. Отметим, что скорость аэробного окисления ДБТ уменьшается в ряду катализаторов $\text{СТА_CoMo} > \text{СТА_FeMo} > \text{СТА_CrMo}$, различие в каталитической активности которых связано с электронным строением гетероатомов, что подтверждается литературными данными [113]. Кобальт более легко теряет электроны с внешнего энергетического уровня

[3d⁵4s²] для получения стабильной структуры, вследствие чего обладает более высокой каталитической активностью, что хорошо согласуется с текущими экспериментальными результатами. Исчерпывающее удаление ДБТ кислородом воздуха при 120°C в течение 1 часа продемонстрировал катализатор СТА_CoMo, в связи, с чем он был использован в дальнейших исследованиях в настоящей работе.

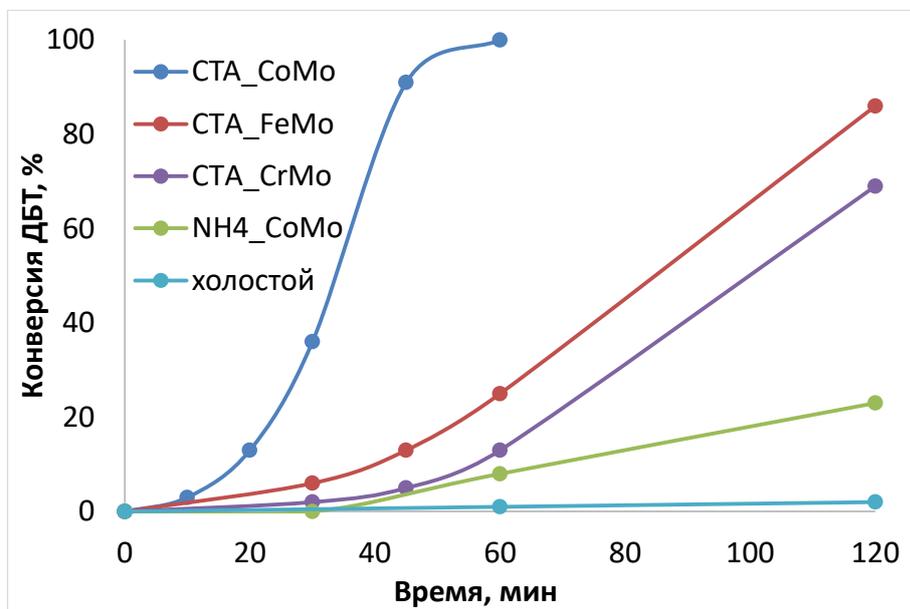


Рисунок 48. Аэробное окисление ДБТ в присутствии модифицированного полиоксометаллата типа Андерсона с различной природой гетероатома. Условия реакции: 500 ppm серы, 120°C, катализатор: сера=1: 50(мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч

4.2.3. Влияние природы катиона

Для изучения влияния природы четвертичного аммонийного катиона на конверсию ДБТ были испытаны различные моно-, ди- и тетразамещенные коммерчески доступные четвертичные аммонийные соли, результаты тестирования которых представлены в таблице 16. Замечено, что увеличение длины углеводородного хвоста приводит к росту скорости окисления ДБТ в модельной смеси с достижением 22% конверсии при модификации гексилтриметиламмонийным катионом и 100% конверсии с гексадецилтриметиламмонийным катионом через 1 час реакции. Полученные результаты указывают, что природа катиона четвертичного аммония влияет на скорость диффузии сернистого субстрата к активным центрам катализатора [99, 100]. Поскольку размер тетразамещенного катиона больше, чем монозамещенного, то можно адсорбировать большее количество субстрата и доставить его к активным центрам полиоксометаллата, что напрямую отражается на увеличении скорости реакции окисления ДБТ. Также следует отметить возможное влияние гидрофобного эффекта на скорость окисления субстрата,

способствующего снижению масс-диффузионных ограничений между реагирующими компонентами в реакционной системе [193]. Таким образом, оптимальное сочетание длины алкильного хвоста и количества заместителей позволяет создать высокоактивный катализатор на основе катиона четвертичного аммония и полиоксометаллата типа Андерсона с поверхностно-активными свойствами. Наилучшее значение по каталитической активности показал тетрадециламмоний полиоксометаллат, но синтез данного катализатора затруднен в связи со стерическими факторами, что требует более длительного контакта (до 48 ч) на стадии анионного обмена для полного протекания реакции. Поэтому для исследования условий окисления ДБТ воздухом был выбран следующий по активности катализатор на основе цетилтриметиламмонийного катиона, который также является и более доступным.

Таблица 16. Роль природы четвертичного катиона на конверсию ДБТ в аэробном окислении. Условия реакции: 120°C, катализатор: сера=1: 50(мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч, 1 ч

| Катион | Конверсия ДБТ, % |
|-------------------------------|------------------|
| $C_6H_{13}N(CH_3)_3$ | 22 |
| $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3$ | 73 |
| $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3$ | 79 |
| $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$ (СТА) | 100 |
| $(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2$ | 96 |
| $(C_2H_5)_4N$ | 71 |
| $(C_4H_9)_4N$ | 85 |
| $(C_{12}H_{25})_4N$ | 100 |

4.2.4. Исследование влияния условий процесса на конверсию субстрата

Для выявления влияния температуры, дозировки катализатора, расхода окислителя, исходного содержания серы на конверсию сернистого субстрата было проведено полное исследование синтезированного катализатора $STA_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$ в реакциях аэробного окислительного обессеривания модельного топлива. Как видно из рисунка 49, повышение температуры реакции от 80°C до 140°C приводит к значительному увеличению скорости окисления. Исходя из полученных результатов, ДБТ в исходной смеси может быть полностью окислен в соответствующий сульфоксид при температуре 120°C и 140°C за 45 мин, в то время как при 100°C конверсия субстрата не превышает 3%. Также при детальном рассмотрении кинетических кривых при 120 и 140°C можно отметить сильное различие в

скоростях окисления ДБТ, а именно 96% конверсии достигается при 140°C за первые 30 мин реакции, а при 120°C только лишь 36% конверсии за тоже время. Однако увеличение температуры до 140°C может приводить к протеканию побочных реакций окисления углеводородного компонента модельной смеси – декалина и, следовательно, к снижению селективности реакции окисления (табл. 17). Поэтому, оптимальной температурой реакции аэробного обессеривания является 120°C.

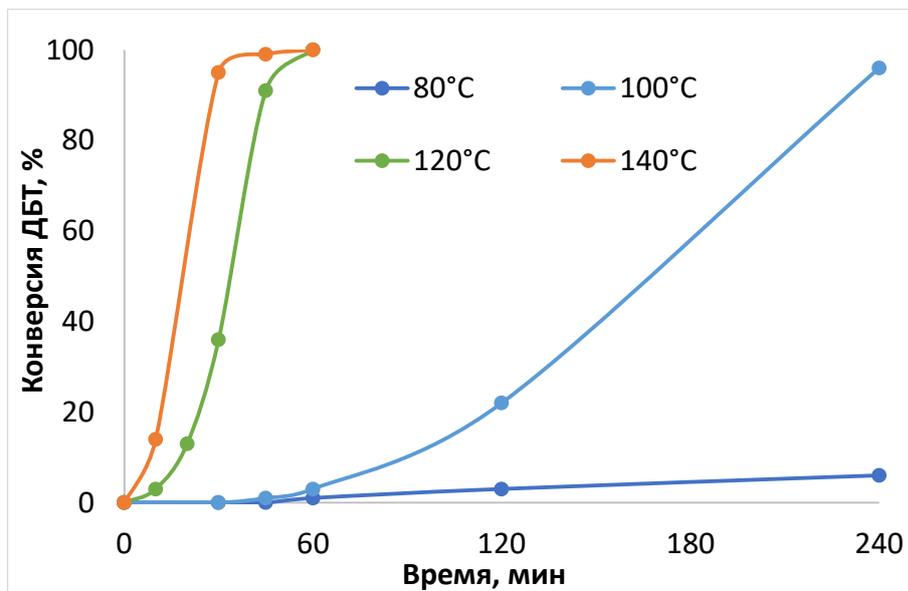
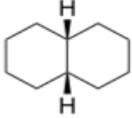
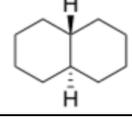
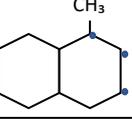
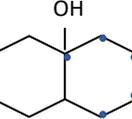
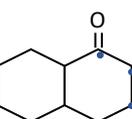
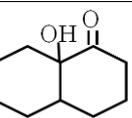
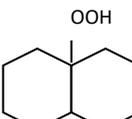


Рисунок 49. Влияние температуры реакции на аэробное окисление ДБТ. Условия реакции: 500 ppm серы, катализатор: сера=1: 50(мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч

Таблица 17. Хроматомасс-спектрометрический анализ продуктов окисления модельного топлива при температурах 120°C и 140°C

| Название компонента | Структурная формула | Массовое содержание продуктов окисления декалина при температуре, % | |
|----------------------------|---|---|------------|
| | | 120°C | 140°C |
| Декалин-цис |  | 39,1 | 29,7 |
| Декалин-транс |  | 58,7 | 55,6 |
| Метилдекалин и его изомеры |  | 0,06 | 0,06 |
| Спирты |  | 1,8 | 8,94 |
| Кетоны |  | 0,34 | 3,8 |
| Кетоспирт |  | - | 0,5 |
| Гидропероксид |  | - | 0,7 |
| Смолы | Продукты конденсации | - | 0,7 |
| <i>Итого</i> | | <i>100</i> | <i>100</i> |

Для изучения влияния дозировки катализатора на процесс окисления ДБТ мольное соотношение катализатор : сера варьировали от 1:500 до 1:30 (рис. 50). Из графика видно, что повышение количества катализатора приводит к росту скорости окисления и конверсии ДБТ. Также было обнаружено, что скорость реакции резко увеличивается при мольном соотношении равном 1:100 с достижением 65% конверсии в течение 1 часа. При дальнейшем увеличении дозировки катализатора в 2 раза (1:50) наблюдается рост конверсии до 100% за то же время протекания реакции. Характер кинетических кривых окисления ДБТ при мольном соотношении 1:30 и 1:50 отличается незначительно, что свидетельствует об

оптимальной величине дозировки 1:50 для окисления модельного топлива, содержащего 500 ppm серы. Идентичность последних кривых также может указывать, что все активные центры катализатора охвачены адсорбированными молекулами субстрата.

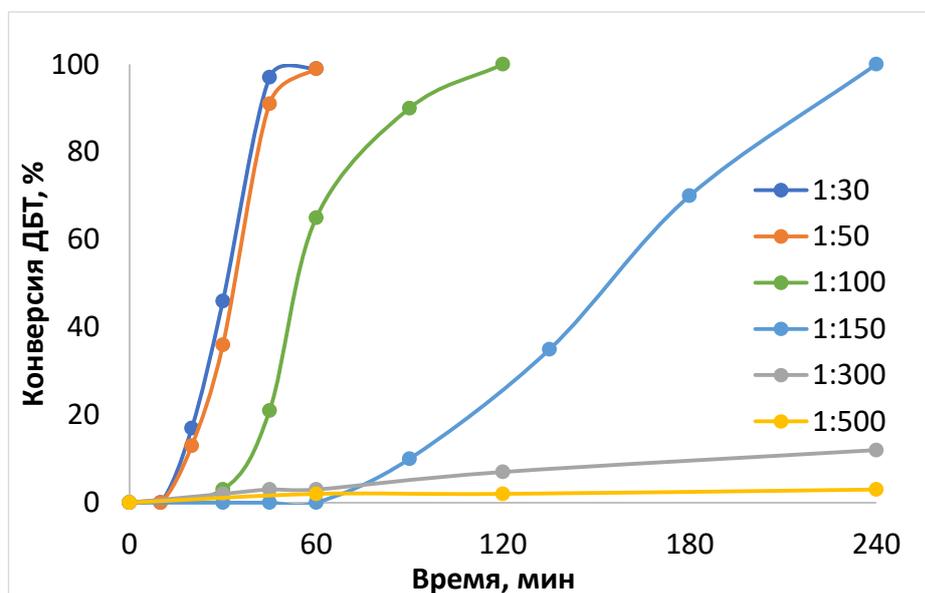


Рисунок 50. Зависимость конверсии ДБТ от мольного соотношения катализатор: сера. Условия реакции: 500 ppm серы, 120°C, скорость потока воздуха 6 л/ч

Изменение скорости потока окислителя от времени представлено на рисунке 51. Варьирование скорости от 3 до 90 л/ч проводили с использованием воздушного компрессора и ротаметра. Увеличение скорости потока воздуха приводит к снижению скорости окисления ДБТ ввиду нерационального расхода окислителя при интенсивном разбрызгивании модельной смеси в реакционной системе. Следует отметить, что эффективность окисления напрямую связана с диффузией молекул кислорода в жидкую фазу. Увеличение расхода воздуха, с одной стороны, способствует увеличению количества кислорода, но с другой стороны, увеличивает скорость движения «пузырька» через модельную смесь. Таким образом, молекулы кислорода не имеют достаточного времени для диффузии в жидкой фазе и проскакивают, что приводит к уменьшению общего количества окислителя. Кроме того, другой причиной может быть увеличение скорости испарения растворителя [88]. При расходе воздуха менее 3 л/ч потери окислителя и растворителя сведены к минимуму, но как показывают результаты, количества кислорода является недостаточным для исчерпывающего окисления ДБТ. При отсутствии воздушного потока окисление ДБТ осуществляли только за счет воздушной фазы над модельной смесью с достижением конверсии не более 30%, что эквивалентно результату окисления ДБТ при высоких скоростях воздушного потока. Было обнаружено, что 6 л/ч является оптимальной скоростью

для окисления ДБТ, при которой достигается 100% конверсия в течение 1 часа. Данная скорость расхода воздуха исключает возможность потери окислителя и обеспечивает эффективное потребление кислорода в реакционной системе в результате более длительного контакта с молекулой субстрата и катализатором.

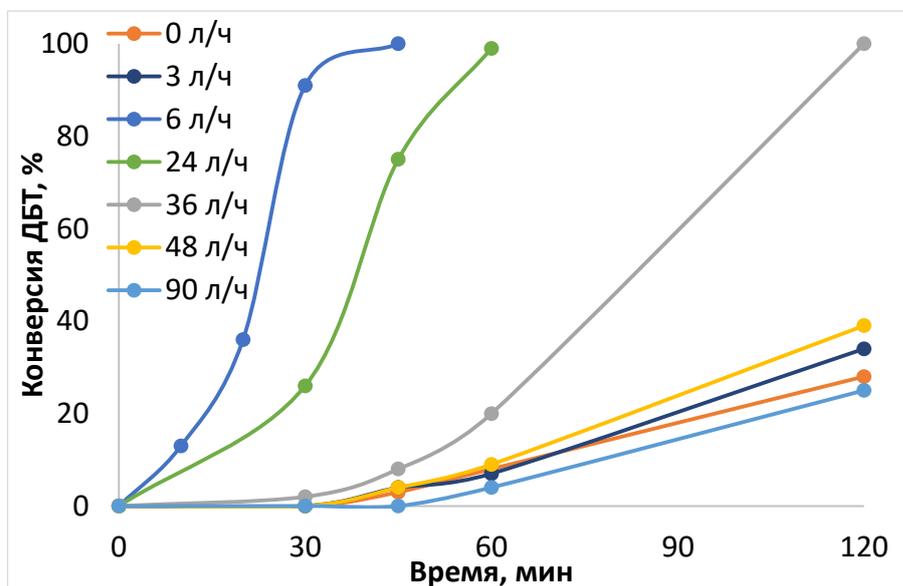


Рисунок 51. Зависимость конверсии ДБТ от скорости потока окислителя. Условия реакции: 500 ppm серы, 120°C, катализатор: сера=1: 50(мольн.)

4.2.5. Природа сернистого субстрата

На рисунке 52 представлены результаты окисления различных конденсированных производных тиофена кислородом воздуха в зависимости от времени реакции. Полное окисление ДБТ и его алкил производных (4-метилдибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен) происходит в течение 1 часа, более низкая скорость окисления наблюдается для БТ (бензотиофена), для которого 100% конверсия достигается в течение 2 часов, а для 3-метилбензотиофена (3-МБТ) конверсия не превышает 59% за 4 часа. Таким образом, скорость реакции аэробного окисления серосодержащих соединений уменьшается в ряду: ДБТ > 4-МДБТ > 4,6-ДМДБТ > БТ > 3-МБТ, что хорошо согласуется с литературными данными [95, 98]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакционная способность производных тиофена зависит от электронной плотности на атоме серы и расположением алкильных заместителей в молекуле. Положительный индуктивный эффект алкильных заместителей приводит к росту скорости окисления, но с другой стороны их смежное положение приводит к стерическим затруднениям для взаимодействия молекулы кислорода с атомом серы, что замедляет протекание реакции. В случае ДБТ и его производных указанные факторы нивелируют друг друга. Столь явное различие в скоростях

окисления ДБТ и БТ объясняется снижением электронной плотности. Низкая скорость окисления 3-МБТ может быть связана с побочным окислением метильного заместителя до карбоксильной группы, что приводит к снижению электронной плотности на атоме серы (отрицательный индуктивный эффект) [107].

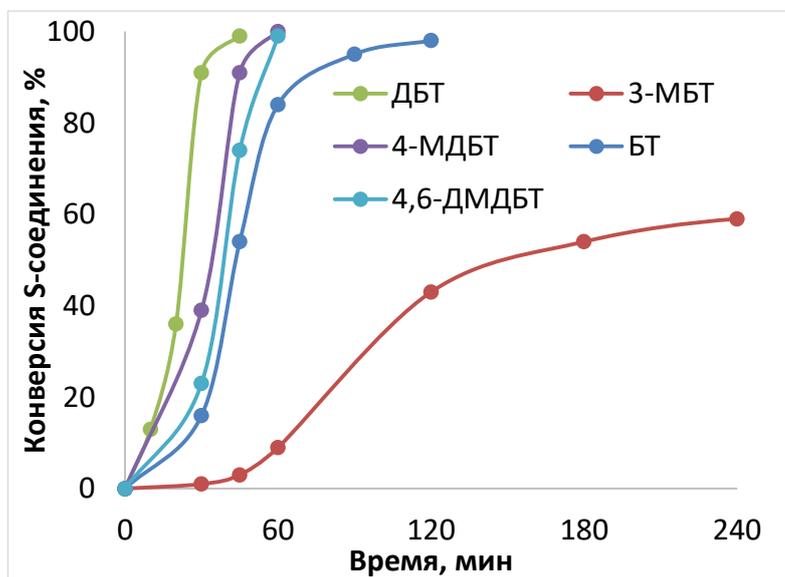


Рисунок 52. Природа сернистого субстрата. Условия реакции: 500 ppm серы, 120°C, катализатор: сера=1: 50(мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч

4.2.6. Условия дезактивации катализатора

Влияние исходного содержания серы в модельной смеси на конверсию ДБТ приведено на рисунке 53. Результаты показывают, что увеличение содержания серы в топливе от 100 до 3000 ppm приводит к уменьшению скорости окисления ДБТ в соответствующий сульфон. Предположительно это происходит вследствие дезактивации каталитически-активных центров адсорбированными продуктами окисления на поверхности катализатора. В результате этого была получена низкая конверсия ДБТ при исходном содержании серы 1000 и 3000 ppm равная 68% и 42%, соответственно.

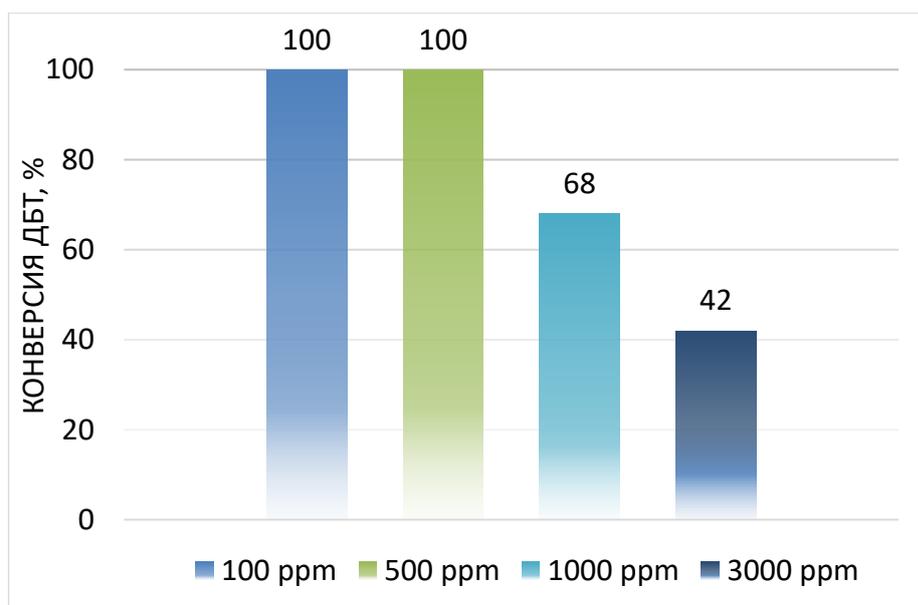


Рисунок 53. Влияние исходного содержания серы в модельной смеси на конверсию ДБТ. Условия реакции: 120°C, катализатор: сера=1: 50(мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч, 1 ч

Кроме того, была оценена возможность повторного использования катализатора, поскольку рециклизация и стабильность катализатора являются важными факторами для его промышленного применения. Как иллюстрируют полученные данные на рисунке 54А, при повторном использовании катализатора его активность снижается на 25% на втором цикле, на 89% на третьем рецикле и полностью дезактивируется на четвертой итерации повторного использования. Как было указано ранее, возможная причина дезактивации может быть связана с экранированием активных центров катализатора адсорбированными сульфонами. Важно отметить, что сульфен ДБТ не растворяется в модельной смеси и выделяется в виде игольчатых кристаллов в процессе охлаждения реакционной смеси [95]. После окончания реакции дезактивированный катализатор промывали ацетоном, центрифугировали и высушивали под вакуумом при 40°C в течение 24 часов, а промывочный раствор анализировали на содержание сульфенов (рис. 54Б). Испытание регенерированного катализатора показало восстановление его активности с получением 96% конверсии ДБТ, что подтверждает предполагаемые причины дезактивации.

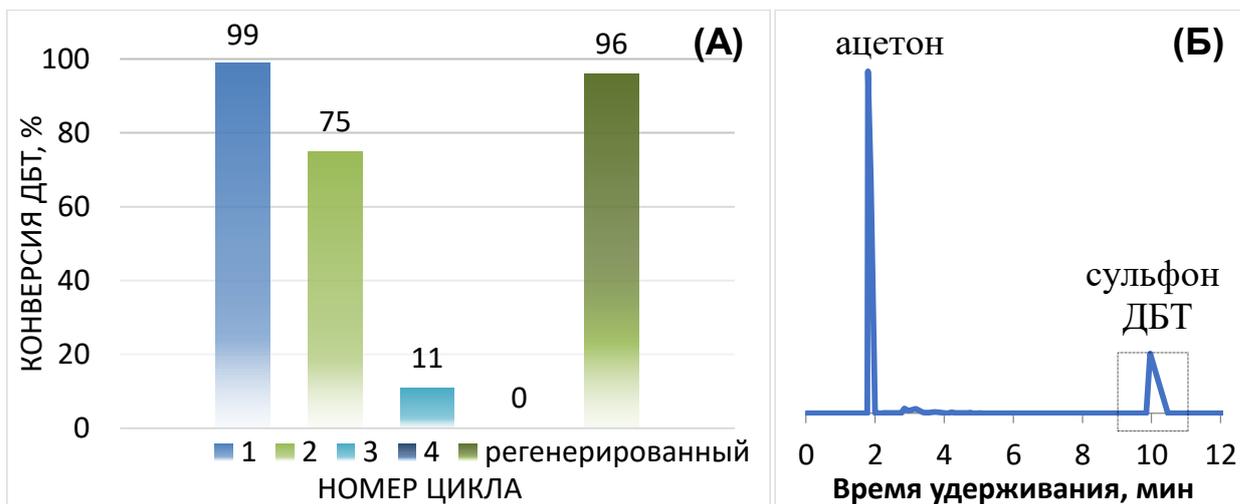


Рисунок 54. Исследование повторного использования и регенерации катализатора (А) и результаты хроматографического анализа промывочного раствора ацетона (Б). Условия реакции: 120°C, катализатор: сера=1: 50(мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч, 1 ч

Исследование регенерированного катализатора проводили методами элементного анализа и ИК спектроскопии. Фактическое содержание металлов в регенерированном образце хорошо соотносится со значениями, полученными в свежеприготовленном катализаторе, а именно Mo: 30,5% и Co: 3% против 30,7% и 3,1%, соответственно. Это указывает на отсутствие вымывания активных центров в ходе реакции окисления. Сохранение структуры после цикла окисления-регенерация подтверждали методом ИК-спектроскопии (рис. 55). Полученные спектры образцов катализаторов до и после регенерации абсолютно идентичны и имеют все характерные полосы поглощения как полиоксометаллат аниона, так и четвертичного аммонийного катиона.

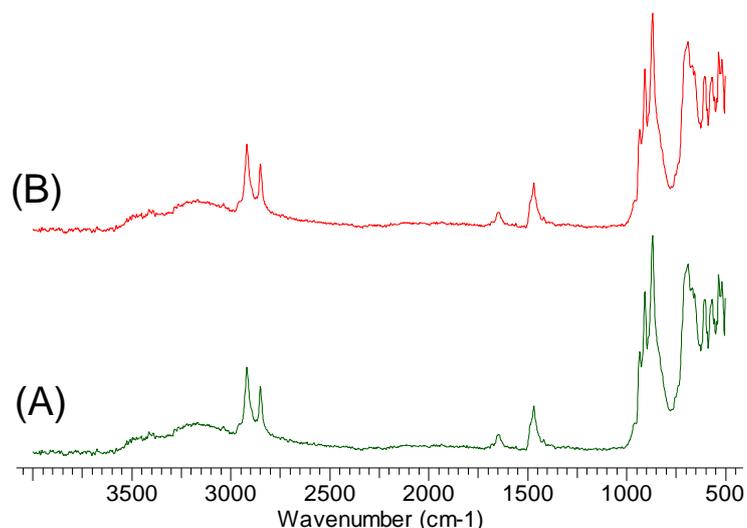


Рисунок 55. ИК спектр свежеприготовленного (А) и регенерированного (В) образца катализатора

4.2.7. Природа растворителя

Для определения роли растворителя в окислительном процессе было проведено окисление ДБТ кислородом воздуха в различных растворителях, в качестве которых были выбраны декалин, тетралин, изопропилбензол и додекан. На рисунке 56 систематизированы результаты окисления ДБТ в указанных средах. Обнаружено, что при использовании декалина и кумола в качестве растворителей достигается 100% конверсия ДБТ, в то время как, в модельных смесях додекана и тетралина окисления ДБТ не наблюдается. Предположительно это связано с образованием алкилгидропероксидов в указанных растворителях, имеющих третичные атомы углерода, которые в свою очередь способны легко образовывать *in situ* активные кислородсодержащие частицы - гидроперекиси, формирующиеся под действием кислорода воздуха [49, 190]. Алкилгидропероксиды являются высокорекреакционными частицами, как известно, проявляющие высокую активность к окислению сераорганических соединений [194]. Результаты хромато-масс спектроскопических данных по продуктам окисления различных модельных смесей подтверждают данное предположение (табл. 18).

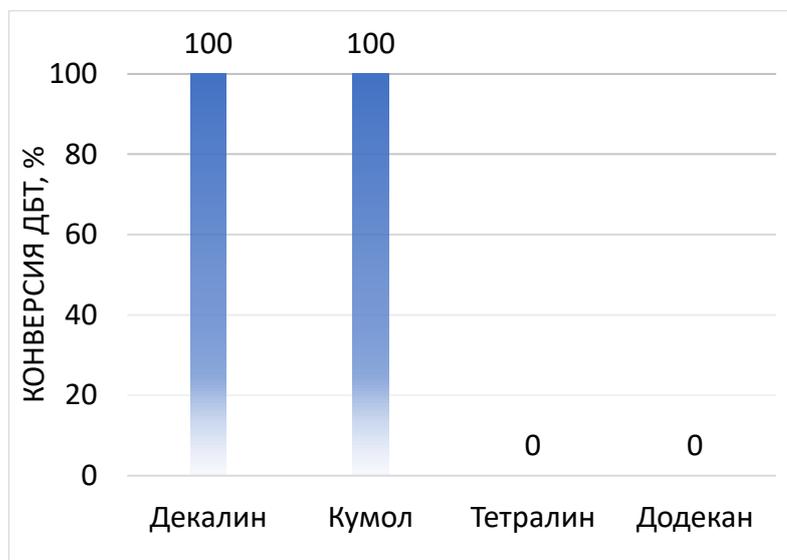


Рисунок 56. Зависимость конверсии ДБТ от природы растворителя. Условия реакции: 120°C, катализатор: сера=1: 50(мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч, 1 ч

Таблица 18. Результаты хроматомасс-спектрометрического анализа продуктов окисления углеводородов, использованных в качестве растворителей

| Растворитель | Продукт | Содержание, масс. % |
|-----------------|----------------------------|---------------------|
| Декалин | Декалин- <i>транс</i> | 39,1 |
| | Декалин- <i>цис</i> | 59,26 |
| | Спирты | 1,27 |
| | Кетоны | 0,31 |
| | Метилдекалин и его изомеры | 0,06 |
| | <i>Итого</i> | <i>100</i> |
| Тетралин | Тетралин | 98,52 |
| | Нафталин | 1,2 |
| | Дибензотиофен | 0,28 |
| | <i>Итого</i> | <i>100</i> |
| Изопропилбензол | Изопропилбензол | 98,4 |
| | Бензол, пропил-, этил- | 0,07 |
| | Гидропероксид | 0,84 |
| | Бензиловый спирт | 0,62 |
| | Ацетофенон | 0,07 |
| | <i>Итого</i> | <i>100</i> |
| Додекан | Додекан | 96,21 |
| | Декан, ундекан, тридекан | 3,47 |
| | Додеканол | 0,03 |
| | Дибензотиофен | 0,29 |
| | <i>Итого</i> | <i>100</i> |

4.3. Гетерогенные катализаторы на основе полиоксометаллата типа Андерсона

Исходя из литературных данных, полученный катализатор $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ обладает низкой площадью поверхности ($<15 \text{ м}^2/\text{г}$), что ограничивает его доступ к активным центрам на поверхности материала для эффективного протекания реакции, низкой механической устойчивостью, отсутствием пор и возможными потерями, связанными с частичной растворимостью. Для преодоления ограничений и улучшения каталитических свойств были исследованы различные способы иммобилизации полиоксометаллата (рис. 57). В рамках данной работы был проведен синтез серии гетерогенных катализаторов на основе

нанесенных и иммобилизованных полиоксометаллатов типа Андерсона на мезопористых силикатах типа MCM-41 и SBA-15 двумя способами: методами пропитки и химической прививки. Активность синтезированных гетерогенно-каталитических систем была испытана в реакции аэробного обессеривания модельной смеси, содержащей дибензотиофен. Для сравнения с вышеописанным катализатором на основе четвертичного аммонийного катиона и полианиона типа Андерсона новые гетерогенные катализаторы были протестированы в ранее выявленных оптимальных условиях (120°C, 0,06 масс. % катализатора, что соответствует мольному соотношению катализатор : сера = 1: 50). Отметим, что время реакции было увеличено до 4 ч, поскольку содержание полианиона $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ как каталитически-активного центра катализатора было снижено от 55 масс. % для $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ до 28 масс. % для иммобилизованных систем.

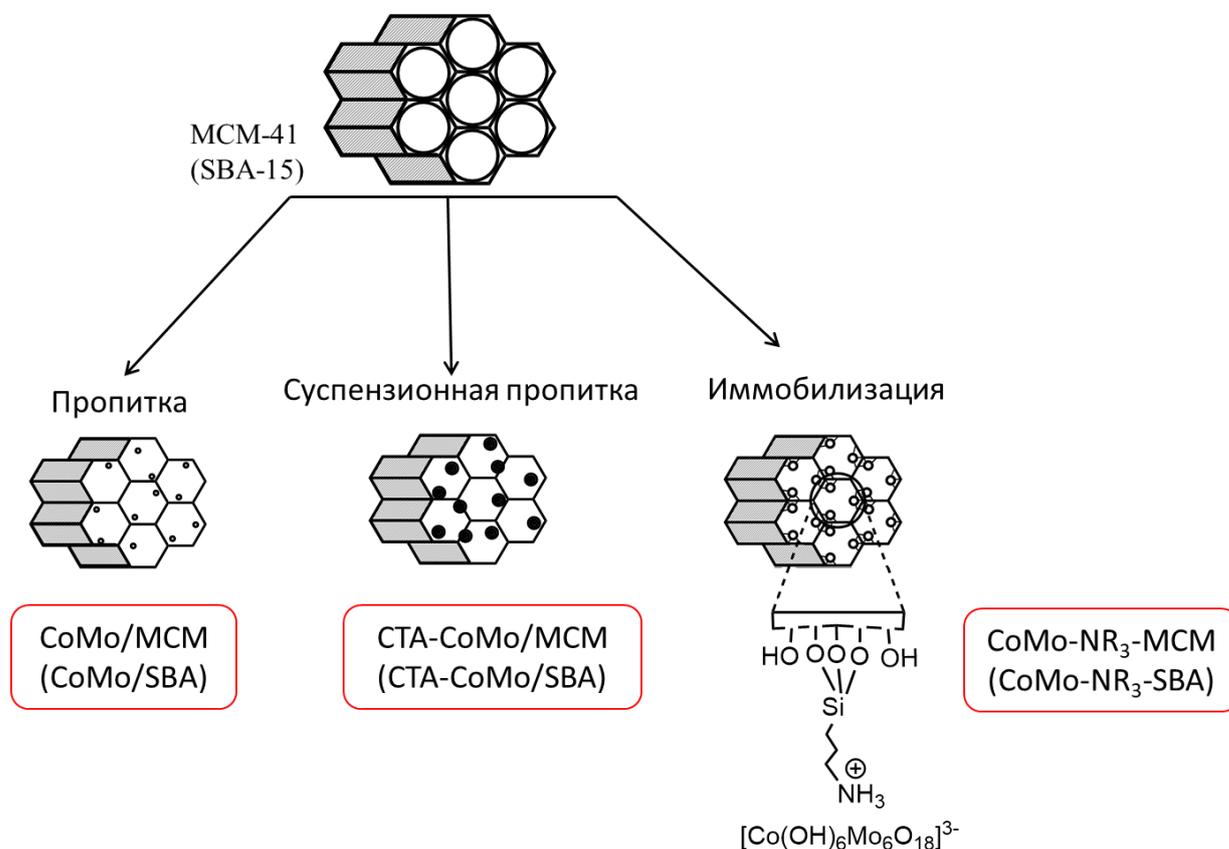


Рисунок 57. Подходы для получения иммобилизованных полиоксометаллатов

В таблице 19 приведены экспериментальные данные каталитической активности в реакции аэробного окисления сернистого субстрата в присутствии гетерогенных материалов: CoMo/MCM(SBA) , полученного методом пропитки по влагоемкости, и STA-CoMo/MCM(SBA) , синтезированного путем суспензионной пропитки. Напомним, что основное различие указанных материалов заключается в противоионе полиоксометаллата, в

одном случае содержится катион аммония $((\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}])$, во втором – цетилтриметиламмонийный катион $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}])$. Также отметим, что содержание полианиона $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ в каждом типе катализатора идентично и соответствует 28 масс. %. В качестве холостого опыта для определения адсорбционной емкости мезопористого материала проведена реакция аэробного окисления ДБТ в присутствии указанных мезопористых носителей. Конверсия ДБТ в ходе холостой адсорбции в присутствии SBA-15 составила не более 15%, а в присутствии MCM-41 не превышала 10%. Как видно из полученных данных, нанесение аммонийной формы полиоксометаллата типа Андерсона на мезопористые носители не оказывает существенного влияния на активность материала, в то время как, гетерогенизация четвертичного аммонийного катиона позволяет достигнуть полного окисления ДБТ из модельного топлива в случае использования SBA-15 как носителя. Для катализатора СТА-CoMo/MCM конверсия ДБТ не превышает 90%. Это свидетельствует о том, что для эффективного окисления ДБТ кислородом воздуха преобладающим фактором является наличие органических фрагментов, обладающих гидрофобными свойствами. Для подтверждения данного тезиса далее изучали активность полиоксометаллата типа Андерсона, иммобилизованного на поверхности мезопористого носителя, содержащие четвертичный атом азота различной природы. Кроме того, такой подход может позволить улучшить каталитические характеристики за счет сильного химического закрепления аниона полиоксометаллата на поверхности носителя.

Таблица 19. Результаты каталитической активности нанесенных полноксометаллатов на мезопористые материалы. Условия реакции: 120°C, 0,06 масс. % катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч, 4 ч

| Активная фаза | Конверсия ДБТ, % | |
|---------------|------------------|--------|
| | SBA-15 | MCM-41 |
| - | 15 | 10 |
| CoMo/ | 15 | 9 |
| СТА-CoMo/ | 100 | 89 |

Для этого были синтезированы материалы с различными функциональными группами, а именно амино-, триэтиламмонийной группой и ионной жидкостью, в качестве которой использовали 1-метилимидазол, на поверхности мезопористых носителей типа MCM-41 и SBA-15. Зависимость конверсии ДБТ от природы материала носителя и функциональной группы, ковалентно привитой к поверхности носителя, представлена в

таблице 20. Полученные результаты демонстрируют, что наибольшую каталитическую активность для аминифункционализированного носителя проявляет материал CoMo-NH₃-SBA с достижением конверсии ДБТ равной 53%, в то время как конверсия в присутствии материала CoMo-NH₃-MCM составляет не более 10%, в основном связанная с вкладом адсорбции субстрата на материале носителя. Существенное различие в каталитических свойствах данных материалов может быть обусловлено текстурными характеристиками самого носителя. Замечено, что размеры пор в полученных материалах типа MCM-41 и SBA-15 различаются в 2 раза (SBA-15: 6 нм, MCM-41: 3 нм), в результате чего для материала MCM-41 может быть затруднена иммобилизация полианиона [Co(OH)₆Mo₆O₁₈]³⁻ внутри пор, поскольку размер молекулы полиоксометаллата имеет порядок 1 нм [195]. Объем пор, полученный в ходе анализа CoMo-NH₃-MCM, также подтверждают это предположение. В сравнении с катализатором CoMo-NH₃-SBA, у которого отношение объема пор чистого носителя к полученному материалу составляет 2,3 (ед.), для CoMo-NH₃-MCM это отношение равняется примерно 1 (ед.). Исходя из полученных данных, можно предположить, что закрепление [Co(OH)₆Mo₆O₁₈]³⁻ для MCM-41 происходит преимущественно на внешней поверхности носителя. Согласно элементному анализу, сниженное количество молибдена в образцах, иммобилизованных на MCM-41, может быть связано с ограниченной диффузией полиоксометаллата в поры носителя во время синтеза катализатора. Аналогичные зависимости получены для катализаторов, содержащих другие функциональные группы. Установлено, что катализаторы, полученные путем иммобилизации [Co(OH)₆Mo₆O₁₈]³⁻ на SBA-15, наиболее активны, в сравнении с носителем типа MCM-41. Также следует отметить, что наибольшей активностью с достижением исчерпывающего удаления ДБТ обладает катализатор CoMo-IL-SBA, содержащий 1-метилимидазол как широко известный компонент ионных жидкостей, который может приводить к улучшению массопереноса в многофазной реакционной системе в результате проявления гидрофобных свойств.

Таблица 20. Влияние природы носителя и функциональной группы на каталитическую активность в реакции окисления ДБТ. Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, 0,06 масс. % катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч, 4 ч

| Активная фаза | Конверсия ДБТ, % | |
|-----------------------|------------------|--------|
| | SBA-15 | MCM-41 |
| CoMo-NH ₃ | 49 | 10 |
| CoMo-NEt ₃ | 97 | 37 |
| CoMo-IL | 100 | 53 |

Чтобы оценить активность всех гетерогенных катализаторов, полученных на основе SBA-15 (рис. 58), было изучено влияние природы функциональной группы и способа иммобилизации от времени реакции на конверсию ДБТ. Катализатор CoMo/SBA проявляет слабую эффективность в десульфуризации и удалении ДБТ в течение 6 часов не превысило 15%. Иммобилизация CoMo на аминифункционализированной поверхности (CoMo-NH₃-SBA) демонстрирует относительно невысокую эффективность в удалении ДБТ, равную 53% за 360 мин. В тоже время окисление ДБТ в присутствии CoMo-NEt₃-SBA более эффективно и достигает величины 97% в течение 240 мин, а наибольшей активностью с достижением исчерпывающего удаления ДБТ в идентичных условиях обладает модифицированный 1-метилимидазолом катализатор состава CoMo-IL-SBA. Аналогичную активность показывает катализатор СТА-CoMo/SBA, в присутствии которого также достигается полное удаление ДБТ за 4 ч. Однако, как можно заметить, что начальные участки кинетических кривых (до 1 ч) окисления ДБТ в присутствии этих катализаторов сильно различаются. Это может быть связано со скоростью активации кислорода воздуха в присутствии данных материалов, влияющих на продолжительность индукционного периода. Скорость образования гидропероксидов декалина в реакции, катализируемой CoMo-IL-SBA, выше, что отражается на более высоких значениях конверсии ДБТ на начальном участке кинетической кривой. Кроме того, значительный подъем на кривой скорости окисления ДБТ в присутствии CoMo-IL-SBA в сравнении с CoMo-NEt₃-SBA указывает, что модификация поверхности 1-метилимидазолом приводит к улучшению массопереноса в реакционной системе в результате проявления более сильных гидрофобных свойств катализатора. Таким образом, сравнение способа иммобилизации и природы функциональной группы позволяет выявить наиболее эффективный катализатор, обладающей хорошей дисперсностью полиоксометаллата, высокоразвитой поверхностью, пористой структурой, химическим закреплением, предотвращающим вымывание активного компонента и, в дополнение,

гидрофобностью [196]. Следовательно, для дальнейших исследований аэробного обессеривания модельной смеси использовали катализатор CoMo-IL-SBA.

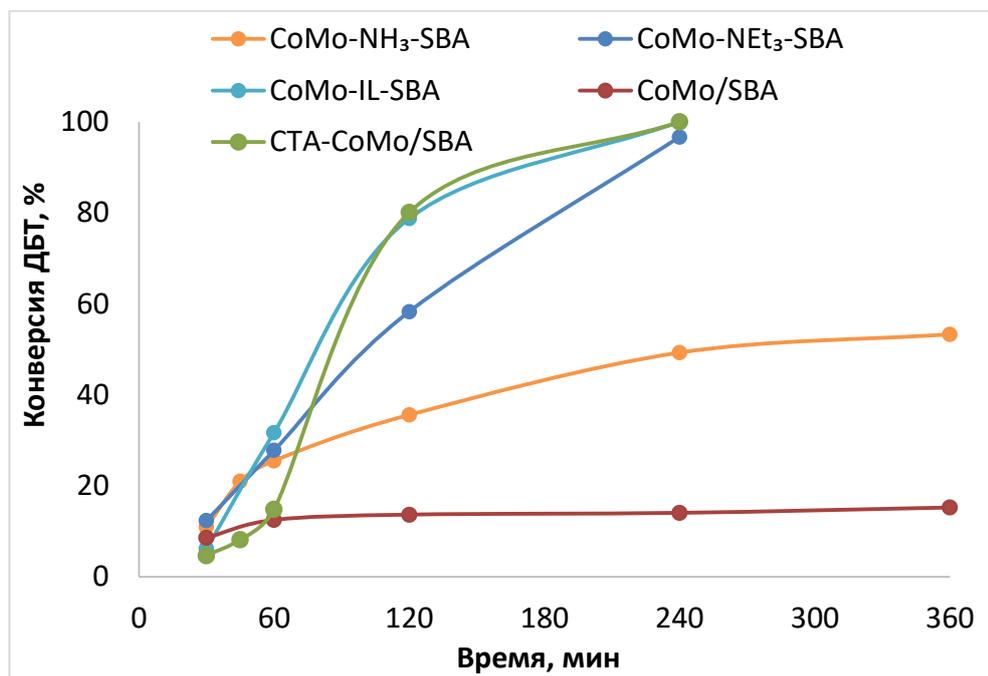


Рисунок 58. Влияние природы функциональной группы и способа иммобилизации на конверсию ДБТ. Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, 0,06 масс. % катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч

4.3.1. Исследование влияния условий окисления на конверсию субстрата

Для изучения влияния температуры реакции на конверсию ДБТ, аэробное окисление сернистого субстрата проводили при температуре 110-130°C (рис. 59). Полученные данные демонстрируют, что повышение температуры реакции интенсифицирует процесс окисления вследствие роста скорости движения молекул и их возможного столкновения, что напрямую сказывается на эффективности окисления ДБТ. Полное удаление ДБТ достигается при 130°C в течение 2 часов, однако использование высокой температуры ($\geq 130^\circ\text{C}$), как было сказано ранее (п. 4.2.4), может приводить к потере растворителя в результате снижения селективности. Поэтому оптимальной температурой реакции окисления ДБТ в присутствии гетерогенного катализатора также является 120°C.

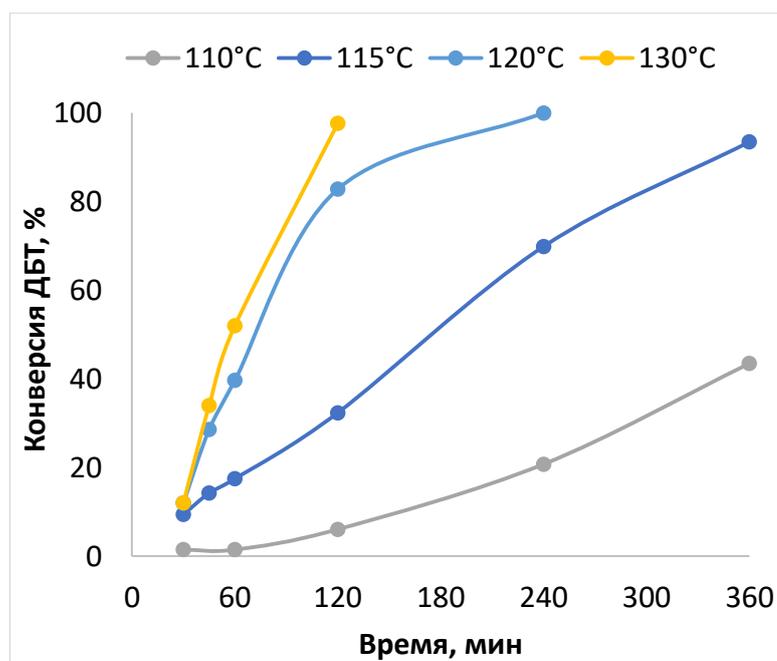


Рисунок 59. Влияние температуры реакции на конверсию ДБТ. Условия реакции: 500 ppm S, 0,06 масс. % катализатора CoMo-IL-SBA, скорость потока воздуха 6 л/ч

В присутствии CoMo-IL-SBA также было исследовано влияние дозировки катализатора. Увеличение количества катализатора приводит к росту конверсии ДБТ, что позволяет достичь 100% удаление ДБТ при дозировке 0,2 масс. % за 90 мин, в то время как, такой же результат достигается при дозировке 0,06 масс. % за 240 мин (рис. 60). Значительная разница в скоростях окисления ДБТ связана с разным количеством активных центров, локализованных на поверхности катализатора, а значит и с числом контактов активных центров с сернистым субстратом, поскольку, чем больше масса катализатора, тем больше вероятность этого контакта. Следует заметить, что при увеличении дозировки с 0,2 до 0,4 масс. % конверсия ДБТ возрастает незначительно. В результате этого оптимальное значение по количеству катализатора составляет 0,2% масс.

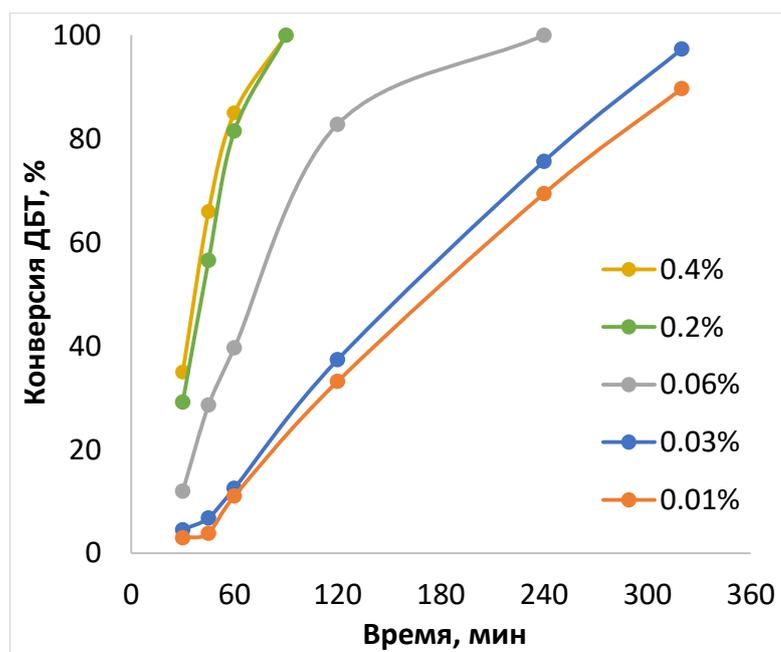


Рисунок 60. Зависимость конверсии ДБТ от дозировки катализатора. Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, скорость потока воздуха 6 л/ч

Из литературных данных известно, что оптимальная загрузка активного компонента на носитель является 30%, исходя из этого, проводили синтез катализатора CoMo-IL-SBA, содержание активного компонента $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ у которого по данным элементного анализа составляет 27,79 масс. % (табл. 14). Для определения зависимости конверсии ДБТ от загрузки активной фазы и количества органических фрагментов были также синтезированы катализаторы CoMo-0.25IL-SBA и CoMo-0.1IL-SBA, где загрузка активной фазы составила 17,37 и 8,34 %, соответственно. Снижение числа органических фрагментов, модифицирующих поверхность материала носителя, способствует увеличению площади поверхности катализатора (табл. 13), что, с одной стороны, может привести к интенсификации процесса окисления ДБТ. Однако, скорость окисления ДБТ падает с уменьшением количества привитого имидазола и иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона (рис. 61), что свидетельствует о том, что загрузка активной фазы является доминирующим критерием в аэробном обессеривании, поскольку от количества $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ зависит число контактов металл-сера. Отметим, что реакционная способность синтезированных катализаторов падает в следующем ряду: CoMo-IL-SBA > CoMo-0.25IL-SBA > CoMo-0.1IL-SBA. Наибольшей эффективностью в удалении ДБТ обладает CoMo-IL-SBA, поэтому определение влияния исходного содержания серы и природы субстрата осуществляли на данном катализаторе.

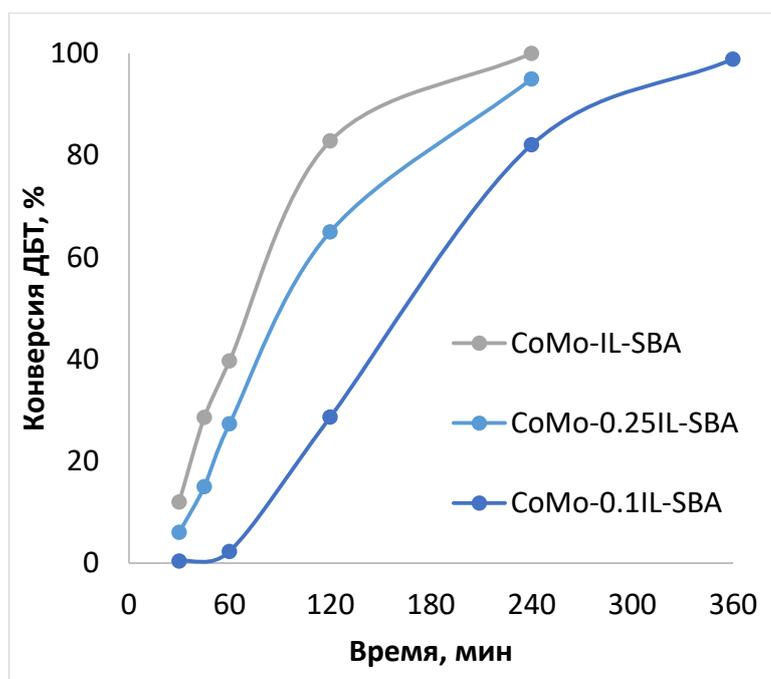


Рисунок 61. Влияние загрузки активного компонента и числа органических фрагментов на конверсию ДБТ. Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, 0,06 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч

Для изучения влияния исходного содержания серы на конверсию ДБТ были приготовлены модельные смеси с различным содержанием общей серы, равные 100, 500, 1000 и 3000 ppm. Из приведенных на рисунке 62 данных следует, что с увеличением содержания ДБТ в модельном топливе его конверсия постепенно падает. Как было показано ранее, это связано с адсорбцией продуктов окисления на поверхности катализатора, впоследствии чего может происходить блокировка активных центров и торможение протекания окислительного процесса. Важно отметить, что синтезированная гетерогенная система CoMo-IL-SBA менее чувствительна к исходному содержанию серы в смеси и дольше работает, чем ранее исследованные модифицированные цетилтриметиламмонием полиоксометаллаты.

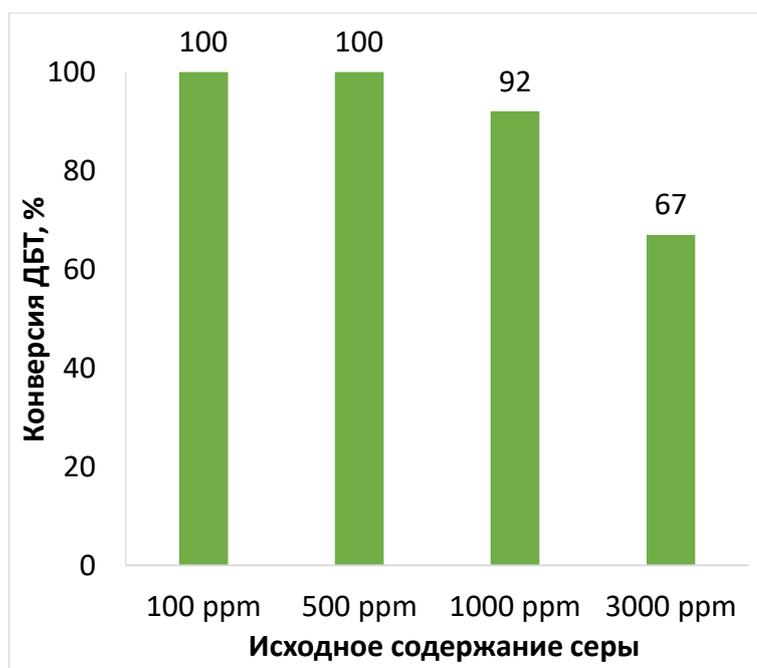


Рисунок 62. Влияние исходного содержания ДБТ на его конверсию. Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, 0,2 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч, 4 ч

4.3.2. Природа серосодержащего соединения

В таблице 21 продемонстрированы результаты аэробного окисления основных классов серосодержащих соединений, представленных в нефтяном сырье. Показано, что 100% конверсия сераорганического соединения достигается для легкоокисляемых представителей класса сернистых соединений: меркаптанов и сульфидов, а также для ДБТ и его моно- и диалкил производных. Аналогичный результат получен для бензотиофена, конверсия которого составляет 98% через 240 мин. 1-метилбензотиофен обладает наименьшей реакционной способностью, в виду чего достигается лишь 53% конверсии в идентичных условиях. Различие в скоростях окисления конденсированных производных тиофена может быть связано со стерическими факторами и электронной плотностью на атоме серы, показатели которой уменьшаются в следующем ряду: 4,6-ДМДБТ (5,760) > 4-МДБТ (5,759) > ДБТ (5,758) > БТ (5,739) > 3-МБТ (5,732).

Таблица 21. Влияние природы сераорганического соединения на его конверсию. Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, 0,2 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч, 4 ч

| Сернистый субстрат | Конверсия, % |
|--------------------------|--------------|
| Октилмеркаптан | 100 |
| Диоктил сульфид | 100 |
| Бензотиофен | 98 |
| 3-метилбензотиофен | 53 |
| Дибензотиофен | 100 |
| 4-метилдибензотиофен | 100 |
| 4,6-диметилдибензотиофен | 100 |

4.3.3. Изучение повторного использования и регенерации катализатора

Большое значение для экономичности процесса обессеривания имеет перспектива многократного использования гетерогенного катализатора в реакциях окисления сераорганических соединений. Для оценки возможности повторного использования отработанный катализатор CoMo-IL-SBA и продукт окисления ДБТ в виде соответствующего сульфона отделяли путем центрифугирования после каждой реакции окисления, а затем возвращали в реакционную систему и использовали в последующих циклах. Однако такой подход для оценки эффективности оказался некорректным в виду влияния адсорбированных продуктов окисления декалина на индукционный период последующих реакций. Кроме того, при охлаждении реакционной среды после реакции окисления наблюдается частичная кристаллизация сульфона дибензотиофена, которая возможно может привести к дезактивации катализатора из-за экранирования каталитически активных центров. Поэтому для изучения возможности повторного использования катализатора регенерацию проводили трехкратной промывкой этанолом и сушкой под вакуумом при 60°C. Рециркуляцию регенерированного CoMo-IL-SBA осуществляли в оптимальных условиях, ранее подобранных для аэробного окисления ДБТ (рис. 63). Экспериментальные данные показывают, что активность катализатора сохраняется в течение пяти циклов без значительной потери активности. Исследование химической структуры и пористости регенерированного катализатора, а также содержания металлов показало, что восстановленный материал имеет сходные характеристики, идентичные исходному

состоянию в свежеприготовленном виде, по данным ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, РФЭС-спектров и элементного анализа.

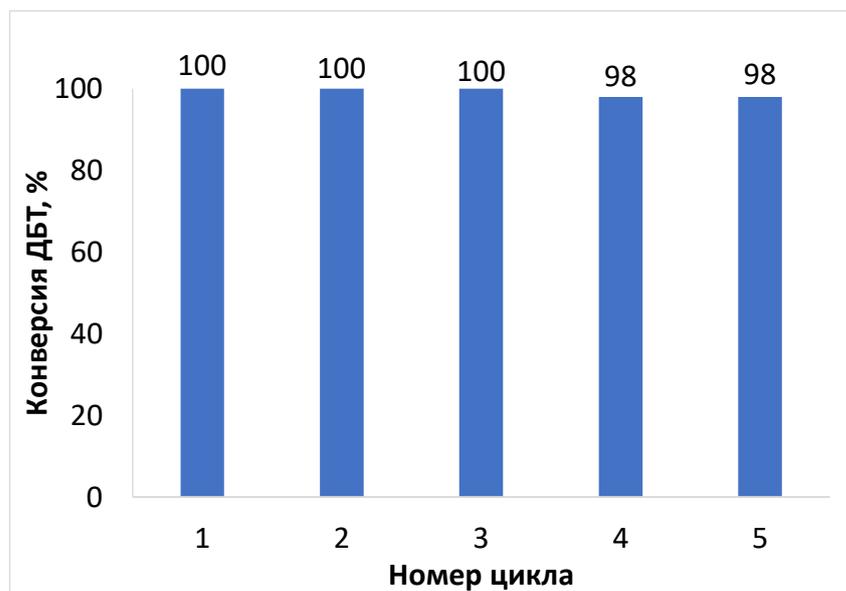


Рисунок 63. Повторное использование регенерированного CoMo-IL-SBA. Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, 0,2 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч, 2 ч

Кроме того, отсутствие вымывания металлов доказывали с помощью «Hot filtration test» (рис. 64). Данный тест включает отделение катализатора через 15 мин после начала реакции путем горячего фильтрования и возвращение фильтрата в систему для продолжения реакционных процессов. Результаты показывают резкое замедление скорости окисления ДБТ после отделения катализатора, обусловленное прекращением протекания окислительно-каталитического процесса. Следует отметить, что наблюдаемый небольшой рост предположительно связан с автоокислением декалина. Отсутствие снижения фактического содержания металлов после 5 цикла регенерации и повторного использования подтверждают химическое закрепление активного компонента на материале носителя, предотвращая его вымывание (табл. 22).

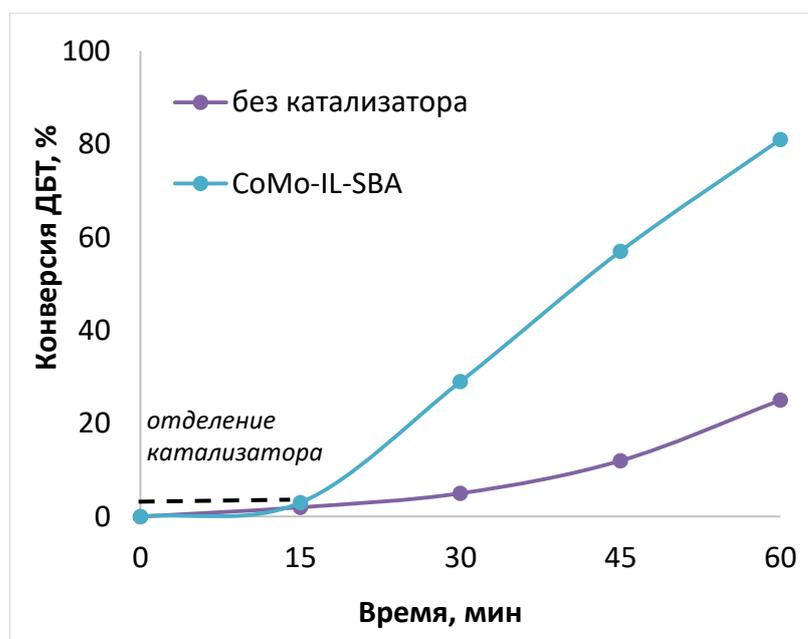


Рисунок 64. «Hot filtration test». Условия реакции: 500 ppm S, 120°C, 0,2 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч, 60 мин

Таблица 22. Результаты элементного анализа для катализатора CoMo-IL-SBA и его текстурные характеристики

| Катализатор | $S_{БЭТ}$, м ² /г | Объем пор, см ³ /г | Размер пор, нм | Содержание молибдена, масс. % | Содержание кобальта, масс. % |
|--|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|------------------------------|
| <i>свежеприготовленный</i> | 196 | 0,35 | 5,36 | 16,11 | 1,6 |
| <i>Регенерированный (после 5 циклов)</i> | 157 | 0,27 | 5,05 | 16,08 | 1,59 |

ИК спектр регенерированного образца имеет идентичные с исходным состоянием полосы поглощения (рис. 65). Можно отметить основные колебания связей как мезопористого каркаса Si-O-Si (1037 и 761 см⁻¹), Si-OH (931 см⁻¹), так и полианиона типа Андерсона связей Mo=O (892 см⁻¹) и Mo-O-Mo (536 и 563 см⁻¹). Для определения причин дезактивации также был получен ИК спектр частично промытого этанолом образца катализатора, на котором были зафиксированы характеристические колебания связей в области 754-692 см⁻¹, отвечающие за колебания в молекуле дибензотиофена, и пик при 1250 см⁻¹, относящийся к характеристическим колебаниям сульфонов. Данная серия пиков свидетельствует о том, что в результате адсорбции окисленных продуктов происходит блокирование активных центров катализатора на поверхности носителя.

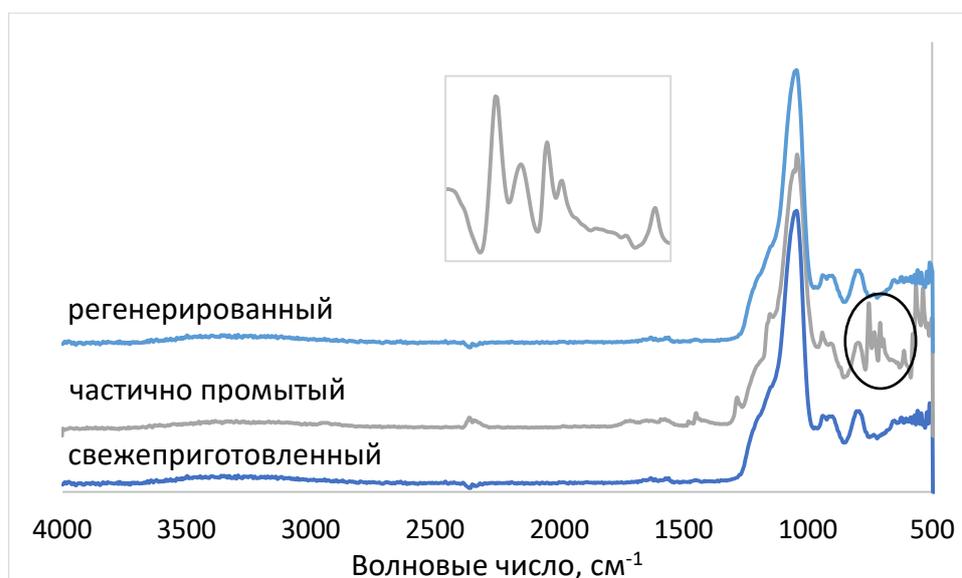


Рисунок 65. ИК спектр свежеприготовленного, частично промытого и регенерированного катализатора SBA-IL-CoMo

Текстурные характеристики регенерированного катализатора имеют небольшие изменения, включающие снижение удельной площади поверхности и объема пор ($157 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,27 \text{ см}^3/\text{г}$), по-видимому, связанные с остаточными адсорбированными продуктами окисления внутри пор катализатора, что согласуется с результатами ИК спектров (табл. 22).

Кроме этого, был исследован химический анализ поверхности регенерированного образца методом РФЭС, согласно которому в регенерированном образце CoMo-IL-SBA увеличивается интенсивность для состояния Mo^{6+} и падает интенсивность Mo^{5+} , что может свидетельствовать об образовании промежуточных пероксокомплексов в ходе реакции аэробного окисления (рис. 66, табл. 23). Детальный физико-химический анализ катализатора до окисления и после позволил определить, что иммобилизация полиоксометаллата типа Андерсона, а именно химическая прививка $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ на модифицированной имидазолом поверхности мезопористого носителя позволяет получить высокоэффективный и стабильный в условиях аэробного окисления катализатор с максимальным ресурсом.

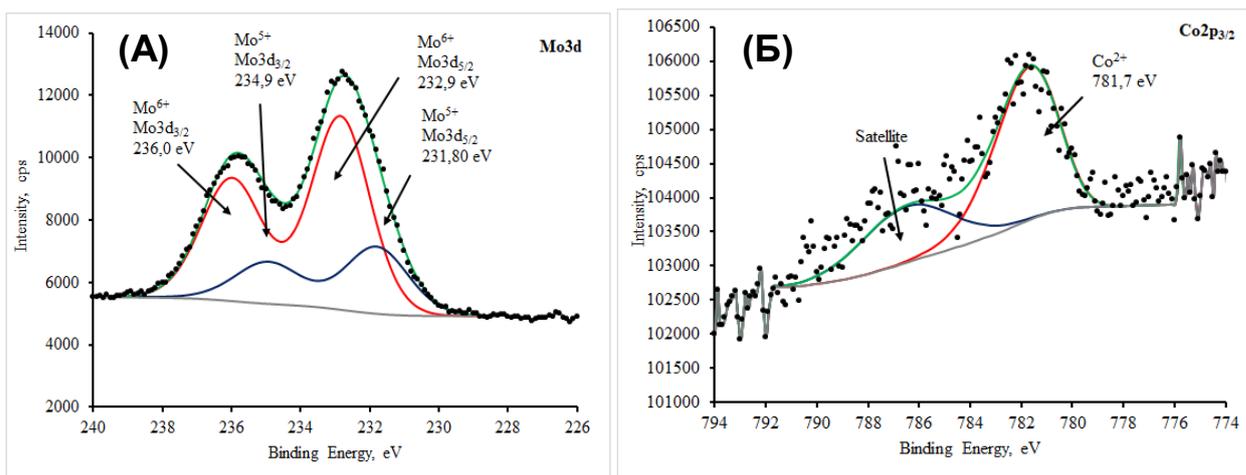


Рисунок 66. РФЭС спектр регенерированного CoMo-IL-SBA: (А) Mo 3d, (Б) Co 2p

Таблица 23. Количественные соотношения молибдена и кобальта свежеприготовленного и регенерированного CoMo-IL-SBA

| Образец | Название пика | Энергия связи, эВ | Содержание, ат. % | |
|----------------------------|---------------|-------------------|-------------------|------|
| <i>свежеприготовленный</i> | Mo 3d | Mo ⁶⁺ | 232,8 | 1,09 |
| | | Mo ⁵⁺ | 231,9 | 0,67 |
| | Co 2p | Co ²⁺ | 781,7 | 0,11 |
| <i>регенерированный</i> | Mo 3d | Mo ⁶⁺ | 232,9 | 1,22 |
| | | Mo ⁵⁺ | 231,8 | 0,45 |
| | Co 2p | Co ²⁺ | 781,7 | 0,06 |

4.3.4. Предполагаемый механизм реакции аэробного обессеривания

Полученные результаты позволяют представить предполагаемый механизм реакции аэробного окисления ДБТ в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона как каталитически активной фазы (рис. 67). Каталитический цикл основан на окислении кислородом воздуха декалина с формированием гидропероксидов как высокоактивных частиц. Окисление С-Н связи инициирует процесс автоокисления декалина в результате активации кислорода воздуха в присутствии иона металла, содержащегося в катализаторе. В присутствии гидропероксидов полиоксометаллат может формировать металл-диоксо частицы, которые выступают в качестве источника активного кислорода. Углеводородные заместители в структуре катализатора позволяют эффективно адсорбировать молекулу субстрата и координировать атом серы. Скоординированная молекула ДБТ окисляется металл-диоксо частицей до сульфона и полиоксометаллат-анион восстанавливается.

Полиоксометаллат окисляется новой молекулой гидропероксида и начинается новый каталитический цикл [193].

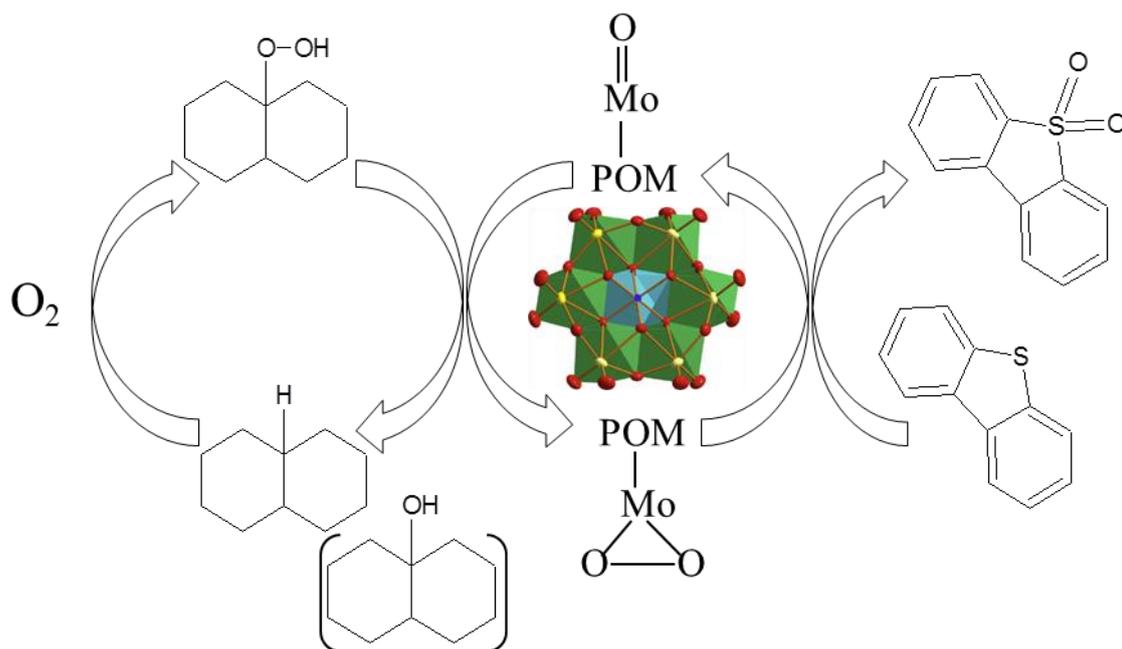


Рисунок 67. Схема предполагаемого механизма окисления ДБТ кислородом воздуха в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона

4.3.5. Аэробное окисление ДБТ в присутствии конкурентной среды

Исследование селективности процесса окисления ДБТ в конкурентной среде было выполнено в присутствии катализатора CoMo-IL-SBA. В качестве алкилароматических и циклических азотсодержащих соединений, образующих конкурентную среду, использовали этилбензол, тетралин, и хинолин. Для этого были приготовлены модельные смеси в декалине с содержанием каждого компонента 500 ppm и испытаны в реакции аэробного окисления в условиях, при которых достигается 100% конверсия ДБТ (120°C, 0,2 масс. %, 90 мин). Результаты окисления субстратов представлены в таблице 24. Как видно из полученных данных, основное снижение содержания органических субстратов после реакции окисления происходит в результате адсорбции на поверхности носителя, что подтверждается холостыми экспериментами в отсутствие потока окислителя. Отметим, что содержание ДБТ во всех образцах также контролировалось до и после реакции окисления, и при совместном содержании была достигнута 100% конверсия ДБТ. Таким образом, разработанный катализатор CoMo-IL-SBA позволяет проводить окисление ДБТ в модельной смеси, содержащей конкурентные субстраты, с высокой конверсией и селективностью. Полученные закономерности окисления и условия проведения аэробного процесса предполагается использовать для аэробного обессеривания реальных углеводородных фракций на

следующем шаге текущей работы.

Таблица 24. Окисление модельной смеси, содержащей различные органические субстраты. Условия реакции: 500 ppm S, 500 ppm конкурентного субстрата, 120°C, 0,2 масс. %, скорость потока воздуха 6 л/ч, 90 мин

| Конкурентный субстрат | Исходное содержание, масс. % | Содержание после холостого эксперимента, | Содержание после реакции окисления, | Конверсия по конкурентному субстрату, % |
|-----------------------|------------------------------|--|-------------------------------------|---|
| Этилбензол | 0,258 | 0,221 | 0,223 | 14 |
| Тетралин | 0,312 | 0,279 | 0,288 | 11 |
| Хинолин | 0,273 | 0,263 | 0,258 | 6 |

4.4. Аэробное обессеривание реального нефтяного сырья

Тестирование синтезированных катализаторов $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ и CoMo-IL-SBA в обессеривании реальной нефтяной фракции проведено для негидроочищенных фракций прямогонного дизельного топлива и вакуумного газойля, общее содержание серы в которых составляет 6100 и 14800 ppm, соответственно. Выбор тяжелых углеводородных фракций обусловлен высокими температурами выкипания, позволяющими проводить процесс аэробного окисления с открытой системе с широким интервалом варьируемой температуры (до 200°C) и минимальными потерями. Очистку окисленного топлива осуществляли методом экстракции для указанных фракций с использованием метанола для дизельной фракции и N-метилпирролидона для вакуумного газойля. Остаточное содержание серы в сырье и очищенном топливе проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе серы АСЭ-2.

На рисунке 68 приведены результаты окисления прямогонной дизельной фракции кислородом воздуха в присутствии синтезированных катализаторов. Холостой опыт представляет собой экстракционную очистку сырья для определения доли извлечения сернистых соединений до этапа окислительного процесса, значение которой составляет не более 5%. Кроме того, было выполнено холостое окисление дизельной фракции в отсутствие каталитических систем, по результатам которого замечено снижение остаточного содержания серы до 4950 ppm, что составляет около 19% сероочистки. Как видно из полученных данных добавка катализатора $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ позволяет достигнуть снижения серы до 2650 ppm. В тоже время внесение в реакционную систему CoMo-IL-SBA

как катализатора приводит к получению топлива с остаточным содержанием серы 1680 ppm, что в пересчете на конверсию составляет 72% степени обессеривания. Процесс окисления углеводородного сырья кислородом воздуха может протекать за счет содержащихся в дизельной фракции нефтяных и алкилароматических соединений, способных образовывать органические пероксиды под действием кислорода воздуха. Обнаружено, что в присутствии гетерогенного катализатора процесс аэробного обессеривания проходит более селективно, в сравнении с цетилтриметиламмонийным полиоксометаллатом (рис. 69). Благодаря пористой структуре и высокой площади поверхности синтезированного гетерогенного катализатора наблюдается улучшение его каталитических свойств с достижением высоких значений сероочистки и минимального воздействия на углеводородный состав.

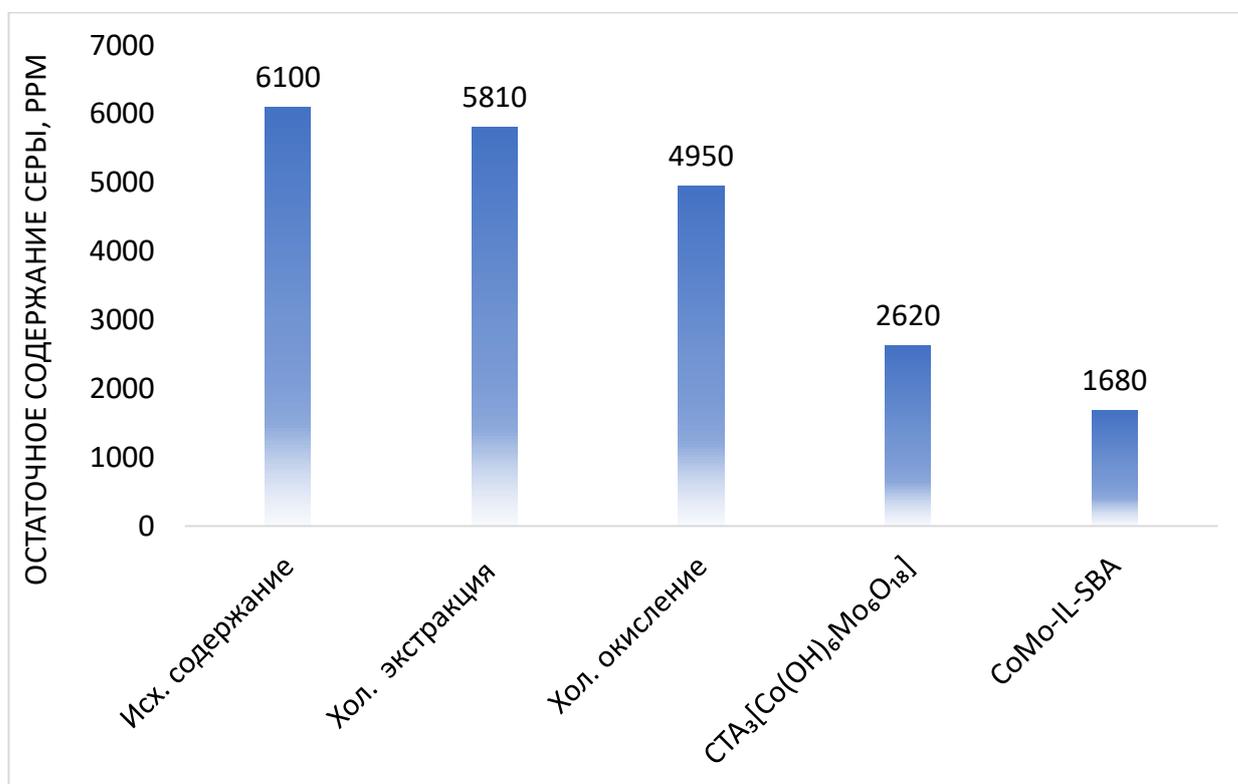


Рисунок 68. Исследование аэробного обессеривания прямогонной дизельной фракции. Условия реакции: 150°C, 0,7 масс. % катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч, 4 ч

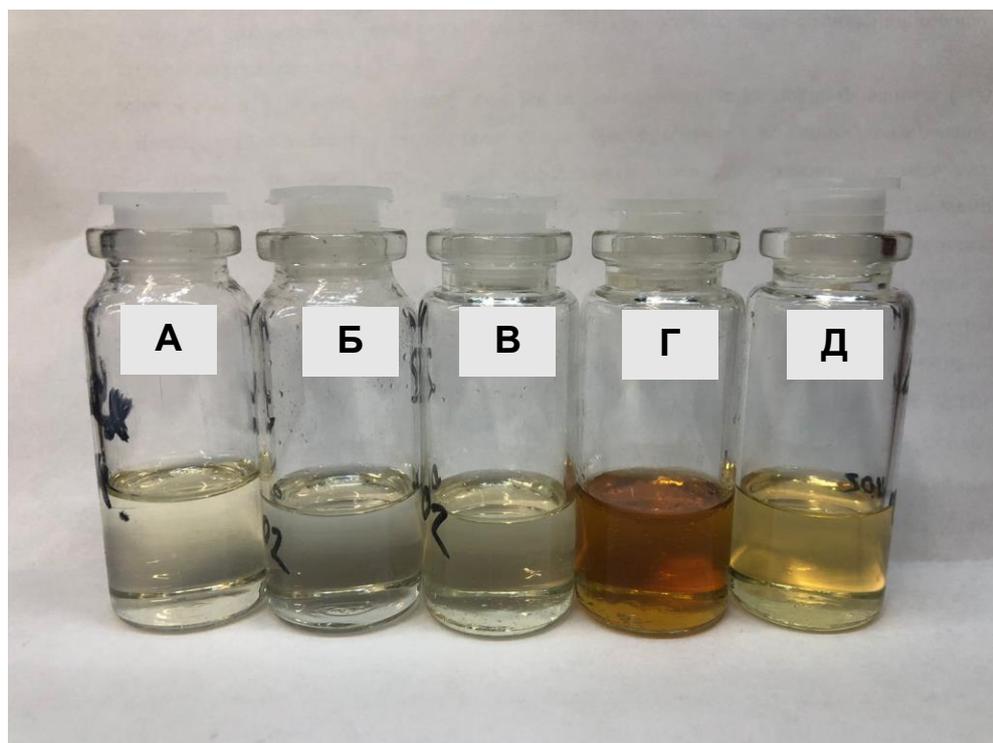


Рисунок 69. Фотография окисленных образцов дизельной фракции: А - исходное сырье, Б - холостая экстракция, В - холостое окисление, Г - окисление в присутствии $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, Д - окисление в присутствии CoMo-IL-SBA

На последнем этапе работы изучено аэробное окислительное обессеривание углеводородного сырья с высоким содержанием серы – вакуумный газойль (табл. 25). Обнаружено, что барботирование воздуха при температуре 150°C в течение 4 ч через вакуумный газойль в присутствии катализатора может обеспечить снижение содержания серы до 7100 ppm в случае $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ и до 6650 ppm в присутствии гетерогенного катализатора CoMo-IL-SBA. Повышение температуры до 200°C способствовало росту удаления серы с получением вакуумного газойля с остаточным содержанием серы порядка 6220 и 5180 ppm, при добавлении в реакционную систему катализатора $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ и CoMo-IL-SBA, соответственно. Сравнение разработанных катализаторов демонстрирует их высокую эффективность использования для окисления вакуумного газойля кислородом воздуха. Незначительно большую активность проявляет гетерогенный катализатор, способствующий благодаря пористой структуре более лучшей диффузии молекул серосодержащих соединений.

Таблица 25. Изучение аэробного обессеривания вакуумного газойля при различной температуре. Условия реакции: 1,7 масс. % катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч, 4 ч

| Катализатор | Остаточное содержание серы, ppm | |
|---|---------------------------------|-------|
| | 150°C | 200°C |
| Без катализатора | 11840 | 11250 |
| СТА ₃ [Co(OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] | 7100 | 6220 |
| CoMo-IL-SBA | 6650 | 5180 |

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность реализации аэробного обессеривания реальных образцов нефтяных фракций. Показана высокая эффективность применения разработанных каталитических систем на основе полиоксометаллатов типа Андресона для окислительного обессеривания реального углеводородного сырья под действием дешевого и доступного кислорода воздуха.

5. Заключение

Таким образом, полученные в ходе настоящей работы результаты демонстрируют высокую эффективность использования разработанных каталитических систем для окисления как серосодержащих соединений кислородом воздуха в модельном углеводородном топливе, так и в реальном углеводородном сырье.

В рамках работы проведены систематические исследования каталитической активности металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона с определением наиболее активного полиоксометаллата и проведена его иммобилизация различными подходами с получением новых гетерогенно-каталитических систем. Изучены закономерности окисления сернистых субстратов кислородом воздуха в присутствии металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона и в присутствии катализаторов, содержащих полиоксометаллаты, нанесенные на мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15, и выявлены оптимальные условия проведения окислительного процесса, что в дальнейшем позволило эффективно реализовать процесс аэробного обессеривания для реальных образцов нефтяных фракций.

Данное исследование может иметь высокую практическую значимость для дальнейшего развития процесса аэробного обессеривания углеводородного сырья и его внедрения в деятельность предприятий нефтеперерабатывающей отрасли.

Основные результаты и выводы

- 1) Проведены систематические исследования каталитической активности металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона в процессе окисления серосодержащих субстратов кислородом воздуха. Изучено влияние природы аниона и катиона на конверсию серосодержащего субстрата. Показано, что кобальтмолибденовые полиоксометаллаты типа Андерсона в сочетании с цетилтриметиламмонийным катионом проявляют наибольшую каталитическую активность.
- 2) Предложены новые гетерогенные каталитические системы на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона на функционализированной различными катион-формирующими фрагментами поверхности мезопористых материалов типа MCM-41 и SBA-15. Выявлено, что химическая прививка полиоксометаллата на поверхности носителя позволяет улучшить каталитические характеристики, демонстрируя высокую эффективность в окислении сернистых субстратов кислородом воздуха. Показано, что 1-метилимидазол в качестве органического фрагмента для иммобилизации полиоксометаллата способствует интенсификации процесса окисления ДБТ за счет проявления гидрофобных свойств полученного материала. Выявлено, что использование SBA-15 в качестве мезопористого носителя предпочтительнее, поскольку данный материал обладает размером пор, достаточным для закрепления полиоксометаллатов на внутренней поверхности носителя.
- 3) Определены оптимальные условия окисления ДБТ в присутствии наиболее активных синтезированных катализаторов $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ и CoMo-IL-SBA: 120°C, 1 ч, 6 л/ч, 0,2 масс. %. Установлено, что гетерогенный катализатор CoMo-IL-SBA демонстрирует высокую стабильность, выдерживая до 5 циклов окисления-регенерации без потери каталитической активности.
- 4) Установлено, что разработанный катализатор CoMo-IL-SBA обладает высокой селективностью окисления сернистых соединений в присутствии ароматических и азотсодержащих конкурирующих субстратов.
- 5) Показана принципиальная возможность использования синтезированных катализаторов для процесса аэробного окислительного обессеривания реальных образцов нефтяных фракций (прямогонной дизельной и негидроочищенного вакуумного газойля).

Список сокращений

ДБТ – дибензотиофен
ДБТО₂ – сульфон дибензотиофена
4-МДБТ – 4-метилдибензотиофен
4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен
БТ – бензотиофен
3-МБТ – 3-метилбензотиофен
Т – тиофен
БЭТ – метод Брунауэра-Эметта-Теллера
СТА - цетилтриметиламмоний бромид
МСМ-41 – Mobil Composition of Matter (мезопористый диоксид кремния)
SBA-15 – Santa Barbara Amorphous (мезопористый диоксид кремния)
ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
МОФ – металлоорганические каркасы
ppm – миллионная доля
ПОМ (РОМ) - полиоксометаллат
EDX –энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
РСФА - рентгеноспектральный флуоресцентный анализ
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., доценту Аюпяну А.В. и профессору Анисимову А.В. за ценные указания и помощь в работе. Особую признательность автор выражает коллективу кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией, Левину И.С. - старшему научному сотруднику Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Чередниченко К.А. - старшему научному сотруднику и Глову А.П. - ведущему научному сотруднику кафедры физической и коллоидной химии Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина за помощь в исследовании полученных соединений.

6. Список литературы

1. Hossain M. N., Park H. C., Choi H. S. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 229.
2. Lima F., Branco L. C., Silvestre A. J.D., Marrucho I. M. Deep desulfurization of fuels: Are deep eutectic solvents the alternative for ionic liquids? // *Fuel*. – 2021. – Т. 293. – С. 120297.
3. Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Т. 8. – С. 2246-2285.
4. Tanimu A., Alhooshani K. Advanced hydrodesulfurization catalysts: A review of design and synthesis // *Energy Fuels*. – 2019. – Т. 33, № 4. – С. 2810–2838.
5. Li S., Li J., Jin Q., Yang Z., Zhang R., Gao R., Zhao J. Preparation of mesoporous Cs-POM@MOF-199@MCM-41 under two different synthetic methods for a highly oxidesulfurization of dibenzothiophene // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. Т. 337. – С. 208-216.
6. Li X., Gu Y., Chu H., Ye G., Zhou W., Xu W., Sun Y. MFM-300(V) as an active heterogeneous catalyst for deep desulfurization of fuel oil by aerobic oxidation // *Applied Catalysis A*. – 2019. Т. 584. – С. 117152.
7. Saha B., Vedachalam S., Dalai A. K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Т. 214. – С. 106685.
8. Ganiyu S. A., Lateef S. A. Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies // *Fuel*. – 2021. – Т. 294. – С. 120273.
9. Paucar N. E., Kiggins P., Blad B., Jesus K., Afrin F., Pashikanti S., Sharma K. Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: a review // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – Т. 19. С. 1205–1228.
10. Majid M. F., Zaid H. F. M., Kait C. F., Jumbri K., Yuan L. C., Rajasuriyan S. Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: A review // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Т. 306. – С. 112870.
11. Haghghi M., Gooneh-Farahani S. Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Т. 27. – С. 39923–39945.

12. Eseva E. A., Akopyan A. V., Anisimov A. V., Maksimov A. L. Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (a Review) // *Petroleum Chemistry*. – 2020. Т. 60. С. 979–990.
13. Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Ishaq M., Yang W., Hussain M. Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. Т. 294. – С. 125731.
14. Teruaki M., Tohru Y. Recent advances in aerobic oxygenation // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1995. – Т. 68. – С. 17–35.
15. Lim X. B., Ong W.J. A current overview of the oxidative desulfurization of fuels utilizing heat and solar light: from materials design to catalysis for clean energy // *Nanoscale Horizons*. – 2021. – Т. 6. – С. 588-633.
16. Dong Y., Zhang J., Ma Z., Xu H., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W., Chen H. Preparation of Co–Mo–O ultrathin nanosheets with outstanding catalytic performance in aerobic oxidative desulfurization // *Chemical Communications*. – 2019. – Т. 55. – С. 13995–13998.
17. Минаев Б. Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 11. – С. 1059–1083.
18. Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen // *Chemical Reviews*. – 2005. – Т. 105, № 6. – С. 2329–2363.
19. Rao T. V., Sain B., Kumar K., Murthy P. S., Prasada Rao T. S. R., Joshi G. C. Oxidation of sulphides by molecular oxygen - aldehyde system in the absence of metal catalyst // *Synthetic communications*. – 1998. - Т. 28, № 2. – С. 319-326.
20. Rao T. V., Sain B., Nautiyal B. R., Sharma Y. K., Nanoti S. M., Garg M. O. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system // *Energy & Fuels*. – 2007. – Т. 21. – С. 3420-3424.
21. Guo W., Wang C., Lin P., Lu X. Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutylaldehyde/air oxidation system // *Applied Energy*. – 2011. – Т. 88. – С. 175–179.
22. Xu X., Moulijn J. A., Ito E., Wagemans R., Makkee M. Deep desulfurization of fossil fuels by air in the absence of a catalyst // *ChemSusChem*. – 2008. – Т. 1. – С. 817–819.
23. Dell' Anna M. M., Mastrorilli P., Nobile C. F. Aerobic oxidation of sulfides catalysed by cobalt(II) complexes under homogeneous and heterogeneous conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996. – Т. 108, № 2. – С. 57–62.
24. Mastrorilli P., Nobile C. F. Catalytic activity of a polymerizable tris(β -ketoesterate)iron(III) complex towards the oxidation of organic substrates // *Tetrahedron Letters*. – 1994. – Т. 35, № 24. – С. 4193-4196.

25. Song G., Wang F., Zhang H., Lu X., Wang C. Efficient oxidation of sulfides catalyzed by transition metal salts with molecular oxygen in the presence of aldehydes // *Synthetic Communications*. – 1998. – T. 28, № 15. – C. 2783-2787.
26. Dumont V., Oliviero L., Mauge F., Houalla M. Oxidation of dibenzothiophene by a metal–oxygen–aldehyde system // *Catalysis Today*. – 2008. – T. 130. – C. 195–198.
27. Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes // *Energy & Fuels*. – 2004. – T. 18. – C. 116-121.
28. Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. Oxidative desulfurization of diesel fuels by molecular oxygen // *Preprints of Papers-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*. – 2003. – T. 48, № 2. – C. 531.
29. Li J.K., Xu Y.Q., Hu C.W. In situ synthesis of a novel dioxidovanadium-based nickel complex as catalyst for deep oxidative desulfurization with molecular oxygen // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2015. – T. 60. – C. 12–14.
30. Lu H., Gao J., Jiang Z., Wang Y., Song B., Li C. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis // *Chemical Communications*. – 2007. – C. 150–152.
31. Imtiaz A., Waqas A., Muhammad I. Desulfurization of liquid fuels using air-assisted performic acid oxidation and emulsion catalyst // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – T. 34. – C. 1839–1847.
32. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. Reactions in Micellar Systems // *Angewandte Chemie*. – 2005. – T. 44. – C. 7174– 7199.
33. Liu Y., Liu S., Liu S., Liang D., Li S., Tang Q., Wang X., Miao J., Shi Z., Zheng Z. Facile synthesis of a nanocrystalline metal–organic framework impregnated with a phosphovanadomolybdate and its remarkable catalytic performance in ultradeep oxidative desulfurization // *ChemCatChem*. – 2013. – T. 5. – C. 3086–3091.
34. Livingston S. R., Landry C. C. Oxidation of a mustard gas analogue using an aldehyde/o₂ system catalyzed by v-doped mesoporous silica // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130. – C. 13214–13215.
35. Zhang Y., Wang R. Nanocarbon materials for oxidative-adsorptive desulfurization using air oxygen under mild conditions // *Diamond & Related Materials*. – 2017. – T. 73. – C. 161–168.
36. Wan Mokhtar W.N.A., Abu Bakar W.A.W., Ali R., Abdul Kadir A.A. Optimization of oxidative desulfurization of Malaysian Euro II diesel fuel utilizing tert-butyl hydroperoxide – dimethylformamide system // *Fuel*. – 2015. – T. 161. – C. 26-33.

37. Chang J., Wang A., Liu J., Li X., Hu Y. Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on MoO₃/SiO₂ modified with alkaline earth metals // *Catalysis Today*. – 2010. – T. 149. – C.122–126.
38. Wang D., Qian E., Amano H. Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – T.253. – C. 91–99.
39. Tang Q., Lin S., Cheng Y., Lui S., Xiong J. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of bunker-C oil using tert-butyl hydroperoxide // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2013. – T. 20. – C. 1168–1175.
40. Safa M.A., Ma X. Oxidation kinetics of dibenzothiophene using cumene hydroperoxide as an oxidant over MoO₃/Al₂O₃ catalyst // *Fuel*. – 2016. – T. 171. – C. 238-246.
41. Han X., Wang A., Wang X., Li X., Wang Y., Hu Y. Catalytic performance of P-modified MoO₃/SiO₂ in oxidative desulfurization by cumene hydroperoxide // *Catalysis Communications*. – 2013. – T. 42. – C. 6–9.
42. Zhou X., Zhao C., Yang J., Zhang S. Catalytic oxidation of dibenzthiophene using cyclohexanone peroxide // *Energy and Fuels*. – 2007. – T. 21, № 1. – C. 7–10.
43. Zhou X., Gai H., Wang J., Zhang S., Yang J., Zhang S. Oxidation of benzothiophenes using tert-amyl hydroperoxide // *Catalysis, Kinetics and Reactors*. – 2009. – T. 17, № 2. – C. 189–194.
44. Поконова Ю.В. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть II. // *Мир и Семья, Профессional*. – 2007. – С. 1144.
45. Wang J., Guo Q., Zhang C., Li K. One-pot extractive and oxidative desulfurization of liquid fuels with molecular oxygen in ionic liquids // *Advances*. – 2014. – T. 4. – C. 59885–59889.
46. Erliang G., Jianxin L., Xiaoqiao H., Yongshen D., Lingcong Z., Lijun Y., Shuxiang L. Oxidation of dibenzothiophene in model diesel using hydroperoxide generated via in-situ reaction of octane with oxygen // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. – 2018. – T. 20, № 1. – C. 116-122.
47. Paniv P. M., Pysh'ev S. V., Gaivanovich V. I., Lazorko O. I. Noncatalytic oxidation desulfurization of the kerosene cut // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2006. – T. 42, № 3. – C. 159-166.
48. Sundararaman R., Ma X., Song C. Desulfurization of jet and diesel fuels using hydroperoxide generated in situ by catalytic air oxidation // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – T. 49. – C. 5561–5568.

49. Javadli R., Klerk A. Desulfurization of heavy oil // *Applied Petrochemical Research*. – 2012. – T. 1. – C. 3–19.
50. Kamata K., Sugahara K., Kato Y., Muratsugu S., Kumagai Y., Oba F., Hara M. Heterogeneously catalyzed aerobic oxidation of sulfides with a baruo nanoperovskite. *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – T. 10, № 28. – C. 23792–23801.
51. Lu Y., Wang Y., Gao L., Chen J., Mao J., Xue Q., Liu Y., Wu H., Gao G., He M. Aerobic oxidative desulfurization: a promising approach for sulfur removal from fuels // *ChemSusChem*, - 2008. – T. 1. – C. 302–306.
52. Dooley K. M., Liu D., Madrid A. M., Knopf F. C. Oxidative desulfurization of diesel with oxygen: Reaction pathways on supported metal and metal oxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – T. 468. – C. 143–149.
53. Liu M., He J., Wu P., Lu L., Wang C., Chen L., Hua M., Zhu W., Li H. Carbon nitride mediated strong metal–support interactions in a Au/TiO₂ catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – T. 7. – C. 1212–1219.
54. Wu P., Wu Y., Chen L., He J., Hua M., Zhu F., Chu X., Xiong J., He M., Zhu W., Li H. Boosting aerobic oxidative desulfurization performance in fuel oil via strong metal-edge interactions between Pt and h-BN // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – T. 380. – C. 122526.
55. Wang C., Jiang W., Chen H., Zhu L., Luo J., Yang W., Chen G., Chen Z., Zhu W., Li H. Pt nanoparticles encapsulated on V₂O₅ nanosheets carriers as efficient catalysts for promoted aerobic oxidative desulfurization performance // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – T. 42. – C. 557–562.
56. Védrine J. C. Metal oxides in heterogeneous oxidation catalysis: state of the art and challenges for a more sustainable world // *ChemSusChem*. – 2019. – T. 12, № 3. – C. 577–588.
57. Wang B., Zhu J., Ma H. Desulfurization from thiophene by SO₄²⁻/ZrO₂ catalytic oxidation at room temperature and atmospheric pressure // *Journal Of Hazardous Materials*. – 2009. – T. 164. – C. 256–264.
58. Wang C., Li H., Zhang X., Qiu Y., Zhu Q., Xun S., Yang W., Li H., Chen Z., Zhu W. Atomic-Layered α -V₂O₅ Nanosheets Obtained via Fast Gas-Driven Exfoliation for Superior Aerobic Oxidative Desulfurization // *Energy Fuels*. – 2020. – T. 34, № 2. – C. 2612–2616.
59. Zou Y., Wang C., Chen H., Ji H., Zhu Q., Yang W., Chen L., Chen Z., Zhu W. Scalable and facile synthesis of V₂O₅ nanoparticles via ball milling for improved aerobic oxidative desulfurization // *Green Energy & Environment*. – 2021. – T. 6, № 2. – C. 169–175.
60. Zhang M., Liao W., Wei Y., Wang C., Fu Y., Gao Y., Zhu L., Zhu W., Li H. Aerobic oxidative desulfurization by nanoporous tungsten oxide with oxygen defects // *ACS Applied Nano Materials*. – 2021. – T. 4, № 2. – C. 1085–1093.

61. Boikov E. V., Vakhrushin P. A., Vishnetskaya M. V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 271-274.
62. Бойков Е. В., Вишнецкая М. В. Окислительное обессеривание бензольной фракции на оксидах переходных металлов // *Журнал Физической Химии*. – 2013. – Т. 87, № 2. – С. 196–199.
63. Томский И. С., Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А., Томская Л.А. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции на ванадий-молибденовых катализаторах // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57, №5. – С. 586-591.
64. Gao L., Tang Y., Xue Q., Liu Y., Lu Y. Hydrotalcite-like compounds derived cuznal oxide catalysts for aerobic oxidative removal of gasoline-range organosulfur compounds // *Energy Fuels*. – 2009. – Т. 23. – С. 624-630.
65. Yashnik S. A., Salnikov A. V., Kerzhentsev M. A., Saraev A. A., Kaichev V. V., Khitsova L. M., Ismagilov Z. R., Yamin J., Koseoglu O. R. Effect of the Nature of Sulfur Compounds on Their Reactivity in the Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels with Oxygen over a Modified CuZnAlO Catalyst // *Kinetics and Catalysis*. – 2017. – Т. 58, № 1. – С. 58–72.
66. Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // *Green Chemistry*. – 2016. – Т. 18. – С. 5273–5279.
67. Zhang Q., Zhang J., Yang H., Dong Y., Liu Y., Yang L., Wei D., Wang W., Bai L., Che H. Efficient aerobic oxidative desulfurization over Co–Mo–O bimetallic oxide catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Т. 9. – С. 2915-2922.
68. Liu Y., Han L., Zhang J., Yao R., Zhan H., Yang H., Bai L., Yang L., Wei D., Wang W., Chen H. Morphology-Controlled Construction and Aerobic Oxidative Desulfurization of Hierarchical Hollow Co–Ni–Mo–O Mixed Metal-Oxide Nanotubes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Т. 59. – С. 6488–6496.
69. Bai J., Song Y., Wang C., Chen H., Wei D., Bai L., Wang W., Yang L., Liang Y., Yang H. Engineering the Electronic Structure of Mo Sites in Mn–Mo–O Mixed-Metal Oxides for Efficient Aerobic Oxidative Desulfurization // *Energy Fuels*. – 2021. – Т. 35, № 15. – С. 12310–12318.
70. Deng C., Wu P., Zhu L., He J., Tao D., Lu L., He M., Hua M., Li H., Zhu W.. High-entropy oxide stabilized molybdenum oxide via high temperature for deep oxidative desulfurization // *Applied Materials Today*. – 2020. – Т. 20. – С. 100680.

71. Nawaf A. T., Jarullah A. T., Gheni S. A. Development of kinetic and process models for the oxidative desulfurization of light fuel, using experiments and the parameter estimation technique // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – T. 54. – C. 12503-12515.
72. Sampanthar J. T., Xiao H., Dou J., Yin Nah T., Rong X., Pui Kwan W. A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – T. 63. – C. 85-93.
73. Nawaf A. T., Gheni S. A., Jarullah A. T., Mujtaba I. M. Improvement of fuel quality by oxidative desulfurization: Design of synthetic catalyst for the process // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – T. 138. – C. 337–343.
74. Wang C., Chen Z., Yao X., Jiang W., Zhang M., Li H., Liu H., Zhu W., Li H. One-pot extraction and aerobic oxidative desulfurization with highly dispersed V₂O₅/SBA-15 catalyst in ionic liquids // *RSC Advances*. – 2017. – T. 7. – C. 39383-39390.
75. Jiang W., Gao X., Dong L., Xiao J., Zhu L., Chen G., Xun S., Peng C., Zhu W., Li H. Aerobic oxidative desulfurization via magnetic mesoporous silica-supported tungsten oxide catalysts // *Petroleum Science*. – 2020. – T. 17. – C. 1422–1431.
76. Li S., Wang W., Zhao J. Catalytic oxidation of DBT for ultra-deep desulfurization under MoO₃ modified magnetic catalyst: The comparison influence on various morphologies of MoO₃ // *Applied Catalysis A, General*. – 2020. – T. 602. – C. 117671.
77. Li S., Wang W., Zhao J. Highly effective oxidative desulfurization with magnetic MOF supported WMoO₃ catalyst under oxygen as oxidant // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – T. 277. – C. 119224.
78. Yao X., Wang C., Liu H., Li H., Wu P., Fan L., Li H., Zhu W. Immobilizing highly catalytically molybdenum oxide nanoparticles on graphene-analogous BN: stable heterogeneous catalysts with enhanced aerobic oxidative desulfurization performance // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – T. 58, № 2. – C. 863–871.
79. Wang C., Qiu Y., Wu H., Yang W., Zhu Q., Chen Z., Xun S., Zhu W., Li H. Construction of 2D-2D V₂O₅/BNNS nanocomposites for improved aerobic oxidative desulfurization performance // *Fuel*. – 2020. – T. 270. – C. 117498.
80. Taghizadeh M., Mehrvarz E., Taghipour A. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2020. – T. 36, № 7. – C. 831-858.
81. Long D.L., Tsunashima R., Cronin L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – T. 49. – C. 1736 – 1758.

82. Omwoma S., Gore C. T., Ji Y., Hu C., Song Y. Environmentally-Benign Polyoxometalate Materials // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – T. 286. – C. 17-29.
83. Wang S., Yang G. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115. – C. 4893–4962.
84. Tang N., Zhao X., Jiang Z., Li C. Oxidation of dibenzothiophene using oxygen and a vanadophosphate catalyst for ultra-deep desulfurization of diesels // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2014. – T. 35, № 9. – C. 1433–1437.
85. Maayan G., Popovitz-Biro R., Neumann R. Micelle Directed Synthesis of Polyoxometalate Nanoparticles and Their Improved Catalytic Activity for the Aerobic Oxidation of Sulfides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 128. – C. 4968-4969.
86. Bertleff B., Claußnitzer J., Korth W., Wasserscheid P., Jess A., Albert J. Catalyst activation and influence of the oil matrix on the extractive oxidative desulfurization using aqueous polyoxometalate solutions and molecular oxygen // *Energy Fuels*. – 2018. – T. 32, № 8. – C. 8683–8688.
87. Gao Y., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J. Oxidative desulfurization of model fuel in the presence of molecular oxygen over polyoxometalate based catalysts supported on carbon nanotubes // *Fuel*. – 2018. – T. 224. – C. 261–270.
88. Gao Y., Lv Z., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J. Oxidative desulfurization process of model fuel under molecular oxygen by polyoxometalate loaded in hybrid material CNTs@MOF-199 as catalyst // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – T. 359. – C. 258-265.
89. Lu H., Zhang Y., Jiang Z., Li C. Aerobic oxidative desulfurization of benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene using an Anderson-type catalyst [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₅[IMo₆O₂₄] // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12. – C. 1954-1958.
90. Lu H., Ren W., Liao W., Chen W., Li Y., Suo Z. Aerobic oxidative desulfurization of model diesel using a B-type Anderson catalyst [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₃Co(OH)₆Mo₆O₁₈·3H₂O // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – T. 138-139. – C. 79-83.
91. Crucianelli M., Bizzarri B. M., Saladino R. SBA-15 Anchored Metal Containing Catalysts in the Oxidative Desulfurization Process // *Catalysts*. – 2019. – T. 9, № 12. – C. 984.
92. Bertleff B., Claußnitzer J., Korth W., Wasserscheid P., Jess A., Albert J. Extraction coupled oxidative desulfurization of fuels to sulfate and water-soluble sulfur compounds using polyoxometalate catalysts and molecular oxygen // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – T. 5. – C. 4110–4118.
93. Neumann R., Khenkin A. M. Molecular oxygen and oxidation catalysis by phosphovanadomolybdates // *Chemical Communications*. – 2006. – C. 2529-2538.

94. Yu F., Liu C., Yuan B., Xie C., Yu S. Self-assembly heteropoly acid catalyzed oxidative desulfurization of fuel with oxygen // *Catalysis Communications*. – 2015. – T. 68. – C. 49–52.
95. Shi M., Zhang D., Yu X., Li Y., Wang X., Yang W. Deep oxidative desulfurization catalyzed by $(\text{NH}_4)_5\text{H}_6\text{PV}_8\text{Mo}_4\text{O}_{40}$ using molecular oxygen as an oxidant // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – T. 160. – C. 136–142.
96. Wu J., Li Y., Jiang M., Huo Y., Wang X., Wang X. Achieving deep desulfurization with inversemicellar polyoxometalates and oxygen // *RSC Advances*. – 2021. – T. 11. – C. 9043–9047.
97. Tang N., Zhang Y., Lin F., Lu H., Jiang Z., Li C. Oxidation of dibenzothiophene catalyzed by $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ using molecular oxygen as oxidant // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48. – C. 11647–11649.
98. Tang N., Jiang Z., Li C. Oxidation of refractory sulfur-containing compounds with molecular oxygen catalyzed by vanadoperiodate // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17. – C. 817–820.
99. Jiang C., Wang J., Wang S., Guan H., Wang X., Huo M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – T. 106. – C. 343–349.
100. Tao M., Zheng H., Shi J., Wang S., Wang X., Huang G. Oxidative desulfurization by oxygen using amphiphilic quaternary ammonium peroxovanadium polyoxometalates. *Catalysis Surveys from Asia*. – 2015. – T. 19. – C. 257–264.
101. Zhang M., Liu J., Li H., Wei Y., Fu Y., Liao W., Zhu L., Chen G., Zhu W., Li H. Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – T. 271. – C. 118936.
102. Khenkin A. M., Neumann R. Desulfurization of Hydrocarbons by Electron Transfer Oxidative Polymerization of Heteroaromatic Sulfides Catalyzed by $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ Polyoxometalate // *ChemSusChem*. – 2011. – T. 4. – C. 346 – 348.
103. Mansourian S. H., Shahhosseini S., Maleki A. Optimization of oxidative polymerization-desulfurization of a model fuel using polyoxometalate: Effect of ultrasound irradiation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2019. – T. 80. – C. 576–589.
104. Xun S., Jiang W., Guo T., He M., Ma R., Zhang M., Zhu W., Li H. Magnetic mesoporous nanospheres supported phosphomolybdate-based ionic liquid for aerobic oxidative desulfurization of fuel // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – T. 534. – C. 239–247.
105. Wang C., Liu Z., Gao R., Liu J., An S., Zhang R., Zhao J. Deep oxidative desulfurization of model fuel catalyzed by polyoxometalates anchored on amine-functionalized

ceria doped MCM-41 under molecular oxygen // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – T. 44. – C. 6251-6260.

106. Li S., Wang W., Zhao J. Magnetic-heteropolyacid mesoporous catalysts for deep oxidative desulfurization of fuel: The influence on the amount of APES used // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – T. 571. – C. 337–347.

107. Li S., Wang W., Zhao J. The quantity and type of ILs needed to form magnetic-heteropolyacid mesoporous catalysts and their highly performance for DBT removal // *Sustainable Energy Fuels*. – 2020. – T. 4. – C. 2422-2437.

108. Yang H., Zhang Q., Zhang J., Yang L., Ma Z., Wang L., Li H., Bai L., Wei D., Wang W., Chen H. Cellulose nanocrystal shelled with poly(ionic liquid)/polyoxometalate hybrid as efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – T. 554. – C. 572–579.

109. Ding J.W., Wang R. A new green system of HPW@MOFs catalyzed desulfurization using O₂ as oxidant // *Chinese Chemical Letters*. – 2016. – T. 27. – C. 655-658.

110. Li S., Gao R., Zhang R., Zhao J. Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // *Fuel*. – 2016. – T. 184. – C. 18–27.

111. Li S., Zhang H., Han T., Wu W., Wang W., Zhao J. A spinous Fe₃O₄@MOF-PMoW catalyst for the highly effective oxidative desulfurization under oxygen as oxidant // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – T. 264. – C. 118460.

112. Mizuno N., Kamata K., Yamaguchi K. Liquid-Phase Selective Oxidation by Multimetallic Active Sites of Polyoxometalate-Based Molecular Catalysts // *Topics in Organometallic Chemistry*. – 2011. – T. 37. – C. 127–160.

113. Li S., Li J., Gao Y., Liang L., Zhang R., Zhao J. Metal modified heteropolyacid incorporated into porous materials for a highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // *Fuel*. – 2017. – T. 197. – C. 551–561.

114. Li S., Gao R., Zhao J. Different supports of modified heteropolyacid for ultra-deep oxidative desulfurization: A newly easy shaped catalyst and the DFT cluster model study // *Fuel*. – 2019. – T. 237. – C. 840–850.

115. Li S., Yang Z., Gao R., Zhang G., Zhao J. Direct synthesis of mesoporous SRL-POM@MOF-199@MCM-41 and its highly catalytic performance for the oxidesulfurization of DBT // *Applied Catalysis B, Environmental*. – 2018. – T. 221. – C. 574-583.

116. Li J., Liu Z., Hu G., Gao R., Zhang R., Zhao J. Heteropolyacids supported on micro/mesoporous materials PMoW@HKUST-1@ZSM-5-MCM-41: Effective catalyst for oxidativedesulfurization with oxygen // *Molecular Catalysis*. – 2021. – T. 504. – C. 111419.

117. Gu J., Liu M., Xun S., He M., Wu L., Zhu L., Wu X., Zhu W., Li H. Lipophilic decavanadate supported by three-dimensional porous carbon nitride catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Molecular Catalysis*. – 2020. – Т. 483. – С. 110709.
118. Wang C., Chen Z., Yao X., Chao Y., Xun S., Xiong J., Fan L., Zhu W., Li H. Decavanadates anchored into micropores of graphene-like boron nitride: Efficient heterogeneous catalysts for aerobic oxidative desulfurization // *Fuel*. – 2018. – Т. 230. – Т. 104–112.
119. Ma Z., Zhang J., Zhan H., Xu M., Yang H., Yang L., Bai L., Chen H., Wei D., Wang W. Immobilization of monodisperse metal-oxo-cluster on graphene for aerobic oxidative desulfurization of fuel // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2020. – Т. 140. – С. 26–33.
120. Jiang W., Xiao J., Dong L., Wang C., Li H., Luo Y., Zhu W., Li H. Polyoxometalate-Based Poly(ionic liquid) as a Precursor for Superhydrophobic Magnetic Carbon Composite Catalysts toward Aerobic Oxidative Desulfurization // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Т. 7. – С. 15755–15761.
121. Li J., Yang Z., Hu G., Zhao J. Heteropolyacid Supported MOF Fibers for Oxidative Desulfurization of Fuel // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Т. 388. – С. 124325.
122. Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А. Высокоактивные катализаторы окисления тиолов // *Химия и Химическая Технология*. – 2017. – Т. 60, № 8. – С. 71-73.
123. Zhou X., Lv S., Wang H., Wang X., Liu J. Catalytic oxygenation of dibenzothiophenes to sulfones based on FeIII porphyrin complex // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Т. 396. – С. 101–106.
124. Monteiro C. J. P., Faustino M. A. F., Morgado Silva Neves M. A. F., Simões M. M. Q., Sanjust E. Metallophthalocyanines as Catalysts in Aerobic Oxidation // *Catalysts*. – 2021. – Т. 11. – С. 122.
125. Zhou X., Li J., Wang X., Jin K., Ma W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on Molecular oxygen and iron phthalocyanine // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Т. 90. – С. 317 – 323.
126. Zhang J., Li J., Ren T., Hu Y., Ge J., Zhao D. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on air and cobalt phthalocyanine in an ionic liquid // *RSC Advances*. – 2014. – Т. 4. – С. 3206–3210.
127. Chen S., Lu W., Yao Y., Chen H., Chen W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen catalyzed by carbon fiber-supported iron phthalocyanine // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2014. – Т. 111. – С. 535-547.

128. Zhao N., Li S., Wang J., Zhang R., Gao R., Zhao J., Wang J. Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – T. 225. – C. 347–353.
129. Zhang Y., Wang D., Zhang R., Zhao J., Zheng Y. ZSM-5-Ln(Pc)₂ catalyzed oxygen oxidation of thiophene // *Catalysis Communications*. – 2012. – T. 29. – C. 21–23.
130. Yu J., Zhu Z., Ding Q., Zhang Y., Wu X., Sun L., Du J. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using cobalt and copper salen complexes encapsulated in NaY zeolite // *Catalysis Today*. – 2020. – T. 339. – C. 105–112.
131. Dhakshinamoorthy F., Lanza E. M., Navalón S., García H. Cobalt-Based Metal Organic Frameworks as Solids Catalysts for Oxidation Reactions // *Catalysts*. – 2021. – T. 11. – C. 95.
132. Bhadra B. N., Jung S. H. Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – T. 259. – C. 118021.
133. Gómez-Paricio A., Santiago-Portillo A., Navalón S., Concepción P., Alvaro M., García H. MIL-101 promotes the efficient aerobic oxidative desulfurization of dibenzothiophenes // *Green Chemistry*. – 2016. – T. 18. – C. 508-515.
134. Vallés-García C., Santiago-Portillo A., Álvaro M., Navalón S., García H. MIL-101(Cr)-NO₂ as efficient catalyst for the aerobic oxidation of thiophenols and the oxidative desulfurization of dibenzothiophenes // *Applied Catalysis A, General*. – 2020. – T. 590. – C. 117340.
135. Souto M., Santiago-Portillo A., Palomino M., Vitorica-Yrezabal I. J., Vieira B. J. C., Waerenborgh J. C., Valencia S., Navalón S., Rey F., García H., Espallargas G. M. A highly stable and hierarchical tetrathiafulvalenebased metal–organic framework with improved performance as a solid catalyst // *Chemical Science*. – 2018. – T. 9. – C. 2413-2418.
136. Gu Q., Wen G., Ding Y., Wu K., Chen C., Su D. Reduced graphene oxide: a metal-free catalyst for aerobic oxidative desulfurization // *Green chemistry*. – 2017. – T. 19. – C. 1175–1181.
137. Shen L., Lei G., Fang Y., Cao Y., Wang X., Jiang L. Polymeric carbon nitride nanomesh as an efficient and durable metal-free catalyst for oxidative desulfurization. *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54. – C. 2475—2478.
138. Wu P., Zhu W., Chao Y., Zhang J., Zhang P., Zhu H., Li C., Chen Z., Li H., Dai S. A template-free solvent-mediated synthesis of High surface area boron nitride nanosheets for aerobic oxidative desulfurization // *Chemistry Communication*. – 2016. – T. 52. – C. 144—147. DOI:10.1039/c5cc07830j.

139. Wu P., Yang S., Zhu W., Li H., Chao Y., Zhu H., Li H., Dai S. Tailoring N-Terminated Defective Edges of Porous Boron Nitride for Enhanced Aerobic Catalysis // *Small*. – 2017. – T. 13. – C. 1701857.
140. Wu P., Jia Q., He J., Lu L., Chen L., Zhu J., Peng C., He M., Xiong J., Zhu W., Li H. Mechanical exfoliation of boron carbide: A metal-free catalyst for aerobic oxidative desulfurization in fuel // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – T. 391. – C. 122183.
141. Ahmed I., Puthiaraj P., Chung Y., Ahn W. Metal-free aerobic oxidative desulfurization over a diethyltriamine-functionalized aromatic porous polymer // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – T. 215. – C. 106741.
142. Haag D., Kung H. H. Metal Free Graphene Based Catalysts: A Review // *Topics in Catalysis*. – 2014. – T. 57. – C.762–773.
143. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Antonietti M., García H. Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – T. 46. – C. 4501-4529.
144. Gu Q., Lin Y., Heumann S., Su D. Nanocarbons for Catalytic Desulfurization // *Chemistry: An Asian Journal*. – 2017. – T. 12. – C. 2876-2883.
145. Zhang W., Zhang H., Xiao J., Zhao Z., Yu M., Li Z. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen // *Green Chemistry*. – 2014. – T. 16. – C. 211-220.
146. Wu Y., Wu P., Chao Y., He J., Li H., Lu L., Jiang W., Zhang B., Li H., Zhu W. Gas-exfoliated porous monolayer boron nitride for enhanced aerobic oxidative desulfurization performance // *Nanotechnology*. – 2018. – T. 29, № 2. – C. 025604.
147. Dai L., Wei Y., Xu X., Wu P., Zhang M., Wang C., Li H., Zhang Q., Li H., Zhu W. Boron and Nitride Dual vacancies on Metal-Free Oxygen Doping Boron Nitride as Initiating Sites for Deep Aerobic Oxidative Desulfurization // *ChemCatChem*. – 2020. – T. 12. – C. 1–10.
148. Lu L., He J., Wu P., Wu Y., Chao Y., Li H., Tao D., Fan L., Li H., Zhu W. Taming electronic properties of boron nitride nanosheets as metal-free catalysts for aerobic oxidative desulfurization of fuels // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20. – C. 4453-4460.
149. Wei Y., Wu P., Luo J., Dai L., Li H., Zhang M., Chen L., Wang L., Zhu W., Li H. Synthesis of hierarchical porous BCN using ternary deep eutectic solvent as precursor and template for aerobic oxidative desulfurization // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – T. 293. – C. 109788.
150. Wei Y., Zhang M., Wu P., Luo J., Tao D., Peng C., Dai L., Wang L., Li H., Zhu W. Deep eutectic solvent-induced high-entropy structures in boron nitride for boosted initiation of

aerobic oxidative desulfurization of diesel // *Applied Surface Science*. – 2020. – T. 529. – C. 146980.

151. Wu P., Zhu W., Dai B., Chao Y., Li C., Li H., Zhang M., Jiang W., Li H. Copper nanoparticles advance electron mobility of graphene-like boron nitride for enhanced aerobic oxidative desulfurization // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – T. 301. – C. 123–131.

152. Walmsley F. Synthesis of a heteropolytungstate and its use in outer-sphere redox kinetics. An inorganic chemistry laboratory experiment // *Journal of Chemical Education*. – 1992. – T. 69, № 11. – C. 936.

153. Nolan A. L., Burns R. C., Lawrance, G. A. Oxidation of $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ to $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ by peroxomonosulfate in strong and weak acid solutions, an example of zero-order kinetics // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1998. – T.18. – C. 3041–3048.

154. Nirupa A. A., Gopinathan S., Gopinathan C. Catalytic liquid phase oxidation of p-xylene using transition metal substituted polyoxometallates // *Indian Journal of chemistry*. – 2000. – T. 39. – C. 439 – 441

155. Gao G., Xu L., Wang W., Qu X., Liu H., Yang Y. Cobalt(II)/Nickel(II)-Centered Keggin-Type Heteropolymolybdates: Syntheses, Crystal Structures, Magnetic and Electrochemical Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – T. 47. – C. 2325-2333.

156. Li Y., Zhang Y., Wu P., Feng C., Xue G. Catalytic Oxidative/Extractive Desulfurization of Model Oil using Transition Metal Substituted Phosphomolybdates-Based Ionic Liquids // *Catalysts*. – 2018. – T. 8, № 12. – C. 639.

157. Nomiya K., Takahashi T., Shirai T., Miwa M. Anderson-type heteropolyanions of molybdenum(VI) and tungsten(VI) // *Polyhedron*. – 1987. – T. 6. – C. 213 – 218.

158. Tompkins J. T., Mokaya R. Steam stable mesoporous silica MCM-41 stabilized by trace amounts of Al // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – T. 6, № 3. – C. 1902-1908

159. Li Q., Wu Z. X., Tu B., Park S. S., Ha C. S., Zhao D. Y. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – T. 135, № 1-3. – C. 95-104

160. Li J., Hu B., Tan J., Zhuang J. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by molybdovanadophosphoric acid on amino-functionalized SBA-15 using hydrogen peroxide as oxidant // *Transition Metal Chemistry*. – 2013. – T. 38. – C. 495–501.

161. Kang J., Kim S. Synthesis of quaternized mesoporous silica SBA-15 with different alkyl chain lengths for selective nitrate removal from aqueous solutions // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – T. 295. – C. 109967.

162. Mirante F., Ribeiro S. O., Castro B., Granadeiro C. M., Balula S. S. Sustainable Desulfurization Processes Catalyzed by Titanium-Polyoxometalate@TM-SBA-15 // *Topics in Catalysis*. – 2017. – T. 60. – C. 1140–1150.
163. Bordoloi A., Sahoo S., Lefebvre F., Halligudi S.B. Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalyst for the selective oxidation of alcohols // *Journal of Catalysis*. – 2008. – T. 259. – C. 232–239.
164. Xiong J., Zhu W., Ding W., Yang L., Zhang M., Jiang W., Zhao Z., Li H. Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as high efficient catalyst for oxidative desulfurization of fuel // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5. – C. 16847-16855.
165. Du Y., Lei J., Guo Z., Zhou L., Du X. Construction of Amphiphilic Polyoxometalate Supported on Amino-functional Ordered Meso/Macroporous SiO₂ and Its Catalytic Performance in Oxidative Desulfurization // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – T. 381. – C. 012119.
166. Okamoto Y., Gomi T., Mori Y., Imanaka T., Teranishi S. 12-molybdophosphoric acid as starting material for Ni-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 1983. – T. 22, № 3-4. – C. 417-420.
167. Li T., Hammond G. B., Xu B. Cobalt-Catalyzed Aerobic Oxidative Cleavage of Alkyl Aldehydes: Synthesis of Ketones, Esters, Amides, and α -Ketoamides // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – T. 27, № 38. – C. 9737-9741.
168. Gholami Z., Tišler Z., Rubáš V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors // *Catalysis Reviews*. – 2021. – T. 63. – C. 1–84.
169. Zhu W., Huang W., Li H., Zhang M., Jiang W., Chen G., Han C. Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – T. 92. – C. 1842–1848.
170. Zhuang J., Hu B., Tan J., Jin X. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molybdovanadophosphoric heteropolyacid-based catalysts // *Transition Metal Chemistry*. – 2014. – T. 39. – C. 213–220.
171. Zhao P., Zhang M., Wu, Wang Y. J. Heterogeneous Selective Oxidation of Sulfides with H₂O₂ Catalyzed by Ionic Liquid-Based Polyoxometalate Salts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – T. 51. – C. 6641–6647.
172. Sun L., Su T., Xu J., Hao D., Liao W., Zhao Y., Ren W., Deng C., Lü H. Aerobic oxidative desulfurization coupling of Co polyanion catalysts and p-TsOH based deep eutectic solvents through a biomimetic approach // *Green Chemistry*. – 2019. – T. 21. – C. 2629.

173. Chi M., Su T., Sun L., Zhu Z., Liao W., Ren W., Zhao Y., Lü H. Biomimetic Oxygen Activation and Electron Transfer Mechanism for Oxidative Desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – T. 275. – C. 119134.
174. Chi M., Zhu Z., Sun L., Su T., Liao W., Deng C., Zhao Y., Ren W., Lü H. Construction of biomimetic catalysis system coupling polyoxometalates with deep eutectic solvents for selective aerobic oxidation desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – T. 259. – C. 118089.
175. Xu J., Zhu Z., Yuan Z., Su T., Zhao Y., Ren W., Zhang Z., Lü H. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 5-formyl-2-furancarboxylic acid over a Fe-Anderson type catalyst // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2019. – T. 104. – C. 8-15.
176. Wu X., Luo B.B., Chen M., Chen F. Tunable surface charge of Fe, Mn substituted polyoxometalates/hydratocalcites for efficient removal of multiple dyes // *Applied Surface Science*. – 2020. – T. 509. – C. 145344.
177. Zhao X. S., Lu G. Q. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – T. 102. – C. 1556-1561.
178. Abdullah A.Z., Sulaiman N.S., Kamaruddin A.H. Biocatalytic esterification of citronellol with lauric acid by immobilized lipase on aminopropyl-grafted mesoporous SBA-15 // *Biochemical Engineering Journal*. – 2009. – T. 44. – C. 263–270.
179. Dhainaut J., Dacquin J.P., Lee A. F., Wilson K. Hierarchical macroporous–mesoporous SBA-15 sulfonic acid catalysts for biodiesel synthesis // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12. – C. 296–303.
180. Martin C., Lamonier C., Fournier M., Mentre O., Harle V., Guillaume D., Payen E. Preparation and Characterization of 6-Molybdocobaltate and 6-Molybdoaluminate Cobalt Salts. Evidence of a New Heteropolymolybdate Structure // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – T. 43, № 15. – C. 4636-4644.
181. Zhang J., Zhao Y., Li A., Ye H., Shang Q., Shi X., Shen Y. Enhanced catalytic activity over Mo-containing hierarchical macroporous SBA-15 catalysts for epoxidation of olefins // *Journal of Porous Materials*. – 2019. – T. 26. – C. 869–880.
182. Zou B., Hu Y., Yu D., Xia J., Tang S., Liu W., Huang H. Immobilization of porcine pancreatic lipase onto ionic liquid modified mesoporous silica SBA-15 // *Biochemical Engineering Journal*. – 2010. – T. 53. – C. 150–153.
183. Modrogan E., Valkenberg M.H., Hoelderich W.F. Phenol alkylation with isobutene — influence of heterogeneous Lewis and/or Brønsted acid sites // *Journal of Catalysis*. – 2009. – T. 261, № 2. – C. 177-187.

184. Sidhuria K. B., Daniel-da-Silva A. L., Trindade T., Coutinho J. A. P. Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural // *Green Chemistry*. – 2011. – Т. 13. – С. 340.
185. Yang J., Hua Y., Jiang L., Zou B., Jia R., Huang H. Enhancing the catalytic properties of porcine pancreatic lipase by immobilization on SBA-15 modified by functionalized ionic liquid // *Biochemical Engineering Journal*. – 2013. – Т. 70. – С. 46–54.
186. Vijayakumar E., Sangeetha D. Synthesis characterization and performance evaluation of ionic liquid immobilized SBA-15 /quaternised polysulfone composite membrane for alkaline fuel cell // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Т. 236. – С. 260-268.
187. Bai A., Wu C., Liu X., Lv H., Xu X., Cao Y., Shang W., Hu L., Liu Y. Development of a tin oxide carrier with mesoporous structure for improving the dissolution rate and oral relative bioavailability of fenofibrate // *Drug Design, Development and Therapy*. – 2018. – Т. 12. – С. 2129-2138.
188. Gao D., Duan A., Zhang X., Chi K., Zhao Z., Li J., Qin Y., Wang X., Xu C. Self-assembly of monodispersed hierarchically porous Beta-SBA-15 with different morphologies and their hydro-upgrading performances of FCC gasoline // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Т. 3, № 32. – С. 16501-16512.
189. Ahmadian M., Anbia M. Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels Using Polyoxometalate-Based Catalysts: A Review // *Energy Fuels*. – 2021. – Т. 35. – С. 10347–10373.
190. Есева Е.А., Акопян А.В., Синикова Н.А., Анисимов А.В. Генерируемые in situ органические пероксиды в окислительном обессеривании бензиновой фракции // *Нефтехимия*. – 2021. – Т.61. – № 3. – С. 367-379.
191. Тарханова И.Г., Анисимов А.В., Буряк А.К., Брыжин А.А., Али-Заде А.Г., Акопян А.В., Зеликман В.М. Строение и каталитические свойства иммобилизованных ионных жидкостей на основе Мо- и W- содержащих гетерополиоксидов в окислении тиофена // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57, № 5. – С. 536-544.
192. Petrus E., Bo C. Unlocking Phase Diagrams for Molybdenum and Tungsten Nanoclusters and Prediction of their Formation Constants // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2021. – Т. 125, № 23. – С. 5212–5219.
193. Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts // *Catalysis Communications*. – 2021. – V.149. – P. 106256.

194. Y. Wang, G. Zhang, T. Guan, F. Xu, J. Wu, E. Zhou, J. Wang, K. Li, Ultra-deep oxidative desulfurization of model oil catalyzed by in situ carbon-supported Vanadium Oxides Using Cumene Hydroperoxide as Oxidant // *ChemistrySelect*. – 2020. – T. 5. – C. 2148–2156.

195. Blazevic A., Rompel A. The Anderson-Evans polyoxometalate: From inorganic building blocks via hybrid organic-inorganic structures to tomorrow's "Bio-POM" // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – T. 307. – C. 42-64.

196. Eseva E. A., Lukashov M. O., Cherednichenko K. A., Levin I. S., Akopyan A. V. Heterogeneous Catalysts Containing an Anderson-Type Polyoxometalate for the Aerobic Oxidation of Sulfur-Containing Compounds // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V.60. – № 39. – P. 14154-14165.