

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Есева Екатерина Андреевна

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

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный
руководитель: **Акопян Аргам Виликович**
кандидат химических наук

Официальные
оппоненты: **Касаикина Ольга Тарасовна**
доктор химических наук, профессор

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), Отдел динамики химических и биологических процессов, и.о. заведующего лабораторией жидкофазного окисления, главный научный сотрудник

Кустов Леонид Модестович
доктор химических наук, профессор

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14)

Дементьев Константин Игоревич
кандидат химических наук

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), лаборатория № 2 «Химии нефти и нефтехимического синтеза», заведующий сектором №6 «Химии и технологии каталитического крекинга»

Защита диссертации состоится «15» апреля 2022 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.06 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, химический факультет, ауд. 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь), esevakatya@mail.ru (соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/437391921/>

Автореферат разослан «14» марта 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.06,
кандидат химических наук



Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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]. 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 [2]. 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 [3].

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется развитию альтернативных безводородных методов обессеривания, включающих адсорбционное, экстракционное, био- и окислительное обессеривание [4-6]. 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 [7]. Вследствие чего разработка метода 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 и 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 при относительно низкой температуре 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования по теме диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, описаны научная новизна и практическая значимость результатов, указана их апробация.

Обзор литературы посвящен окислительному обессериванию как серосодержащих модельных смесей, так и светлых нефтяных фракций молекулярным кислородом или кислородом воздуха в качестве окислителя в присутствии различных каталитических систем, включающих прямое окисление сераорганических соединений с использованием соокислителей, и каталитическое окисление, в числе которого рассматриваются различной природы металлсодержащие и безметалльные катализаторы.

В **Экспериментальной части** представлен синтез металлзамещенных полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона, их модификация органическим катионом и иммобилизация на материале носителя типа MCM-41 и SBA-15, перечислено аналитическое оборудование для исследования состава и строения полученных соединений, описаны методики приготовления серосодержащих модельных смесей, методики аэробного окисления, как модельных смесей, так и реальных образцов углеводородных фракций и методы анализа состава продуктов реакций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез полиоксометаллатов типа Кеггина и Андерсона

В качестве катализаторов аэробного обессеривания серосодержащего модельного топлива были синтезированы 2 типа полиоксометаллатов структуры Кеггина с общей формулой $[\text{Co}^{\text{II}}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и $[\text{PM}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$, где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ – атомы адденды, а ионы кобальта, в одном случае, выступающие в качестве центрального гетероатома, и в другом случае, локализующиеся во внешней лигандной сфере каркаса, и 1 тип полиоксометаллата структуры Андерсона с общей формулой $[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$, где $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$. Для улучшения дисперсности реакционной системы и повышения адсорбционных свойств, полученных каталитических систем, по отношению к сернистому субстрату была проведена их модификация органическим катионом, в качестве которого использовали цетилтриметиламмонийный катион, путем реакции обмена в водно-спиртовой среде.

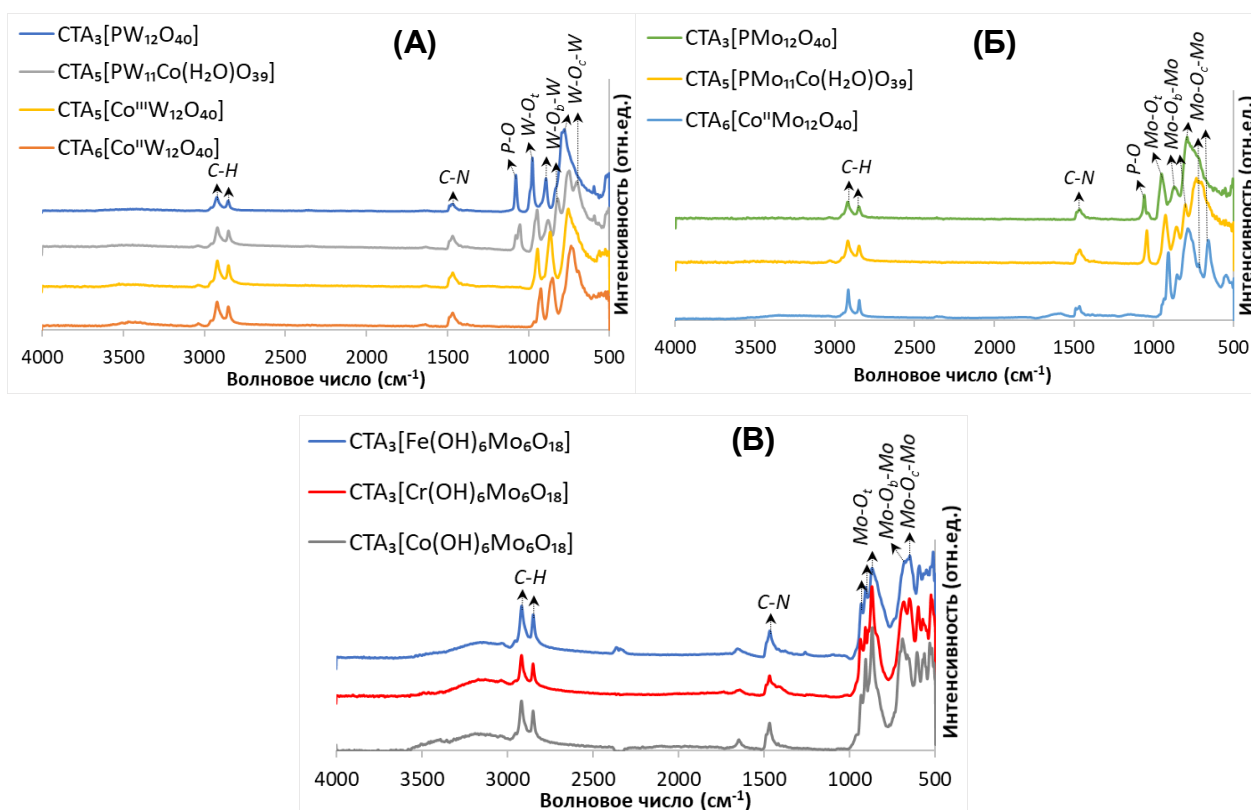


Рисунок 1. ИК-спектры полиоксометаллатов со структурой Кеггина (А и Б) и Андерсона (В)

ИК спектры полученных образцов полиоксометаллатов содержат характеристические колебания связей как полианиона типа Кеггина (922-943, 850-891, 735-777 и 1052-1076, 521-594 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей $\text{M}-\text{O}_t$, $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ и $\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ и $\text{P}-\text{O}$), так и четвертичного аммонийного катиона с типичными валентными колебаниями углеводородного хвоста (2800-3000 см^{-1}). Полианион типа Андерсона имеет характеристические полосы поглощения в области 933, 907, 869, 648, 603 см^{-1} , отвечающие колебаниям при концевом и при мостиковом атоме кислорода $\text{Mo}-\text{O}_t$, $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$, и $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$, соответственно.

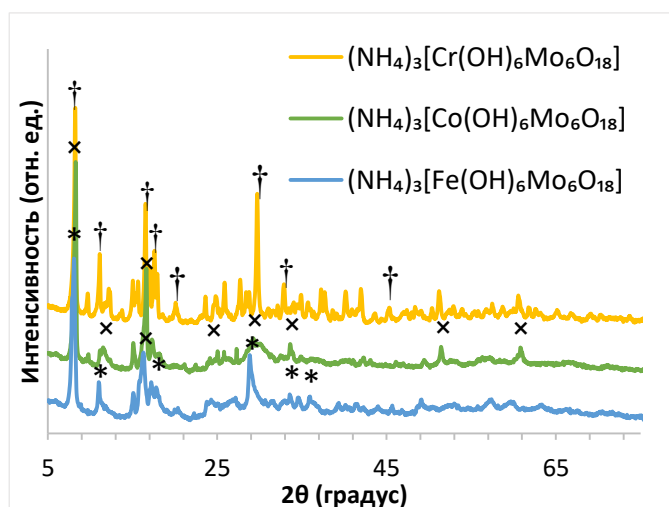


Рисунок 2. Рентгенограммы синтезированных полиоксометаллатов типа Андерсона

Результаты элементного анализа фактического содержания металлов хорошо согласуются с расчетными данными.

Рентгенограммы синтезированных образцов позволяют идентифицировать наличие высоко кристаллических фаз полиоксометаллатов типа Андерсона.

Активность металлзамещенных полиоксометаллатов исследовали в

реакции аэробного окисления модельного топлива с исходным содержанием серы 500 ppm, содержащего дибензотиофен (ДБТ) в качестве сернистого субстрата и декалина как высококипящего растворителя. Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии. Согласно результатам таблицы 1 молибденсодержащие системы проявляют большую каталитическую активность, чем его вольфрамовые аналоги. Замечено, что полиоксометаллаты, где ионы кобальта выступают в качестве центрального гетероатома, являются более каталитически активными, что обусловлено более сильными электронными эффектами между переходными металлами. Также обнаружено, что природа центрального гетероатома, в качестве которого рассматривали железо, хром и кобальт, оказывает сильное влияние на каталитические характеристики полиоксометаллата типа Андерсона, различие в активности которых связано с электронным строением переходных металлов. Таким образом, наибольшую активность проявляют кобальтмолибденовые полиоксометаллаты типа Кеггина и Андерсона, в присутствии которых достигается более 90% конверсии ДБТ. Отличительная особенность полиоксометаллата типа Андерсона заключается в доступном положении атомов кобальта по отношению к окислителю и субстрату и более высоких выходах реакции синтеза, в результате чего $\text{CTA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ был выбран для дальнейших исследований.

Таблица 1. Результаты каталитической активности металлзамещенных полиоксометаллатов, модифицированных цетилтриметиламмонийным катионом (120°C , катализатор: сера=1:30 (мольн.), скорость потока воздуха 6 л/ч, 1 ч)

Тип полиоксометаллата	Гетероатом (локализация)	Катализатор	Конверсия ДБТ, %
Кеггин	Фосфор	$\text{CTA}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	9
		$\text{CTA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	11
	Кобальт (центральный гетероатом)	$\text{CTA}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$	90
		$\text{CTA}_5[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	17
		$\text{CTA}_6[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$	3
	Кобальт (внешняя лигандная сфера)	$\text{CTA}_5[\text{PMo}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	47
		$\text{CTA}_5[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	35
Андерсон	Центральный гетероатом	$\text{CTA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$	95
		$\text{CTA}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$	25
		$\text{CTA}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$	13

Исследование влияния условий процесса на конверсию субстрата

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 2. Изучение природы четвертичного катиона показало, что с увеличением длины углеводородного хвоста и количества алкильных заместителей повышается конверсия ДБТ, что может быть связано с повышением гидрофобности и улучшенной диффузией субстрата к активным центрам катализатора.

Таблица 2. Роль природы четвертичного катиона на конверсию ДБТ в аэробном окислении (120°C, катализатор: сера=1: 50 (мольн.), 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

При поиске оптимальных условий проведения реакции аэробного окисления ДБТ в присутствии СТА₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] было изучено влияние температуры, дозировки и скорости потока окислителя. Как видно, повышение температуры реакции от 80°C до 140°C приводит к значительному увеличению скорости окисления субстрата. Выявлено, что оптимальной температурой реакции является 120 градусов Цельсия, дальнейшее повышение которой к резкому росту конверсии не приводит (рис. 3А). Увеличение количества катализатора позволяет повысить скорость окисления сернистого субстрата (рис. 3Б). Характер кинетических кривых окисления ДБТ при мольном соотношении катализатор: сера 1:30 и 1:50 отличается незначительно, это может означать, что все активные центры на поверхности катализатора заняты адсорбированными молекулами субстрата, в виду чего оптимальной дозировкой является соотношение 1:50. При варьировании скорости воздушного потока обнаружено, что максимальная конверсия достигается при потоке 6 л/ч (рис. 3В). Дальнейшее увеличение потока окислителя ведет к ухудшению результатов, связанное с недостаточным временем контакта воздушной фазы с молекулой субстрата и катализатором. Изучение природы сернистого субстрата демонстрирует высокую

эффективность окисления конденсированных производных тиафена в присутствии синтезированного катализатора (рис. 3Г). Низкая скорость окисления 3-МБТ (3-метилбензотиофена) может быть связана с побочным окислением метильного заместителя до карбоксильной группы, что приводит к снижению электронной плотности на атоме серы (отрицательный индуктивный эффект).

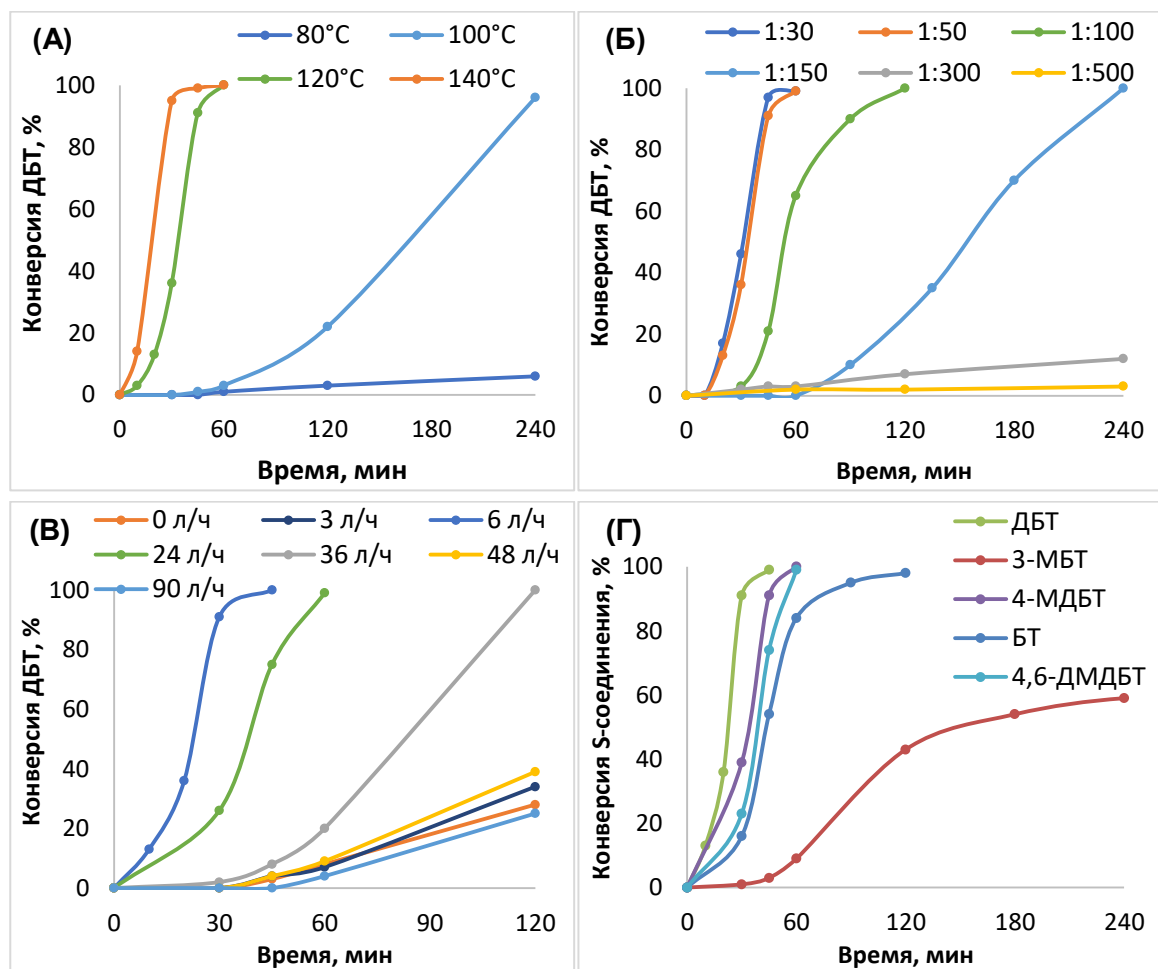


Рисунок 3. Изучение условий проведения процесса. (А) Влияние температуры реакции на аэробное окисление ДБТ (катализатор: сера=1: 50 (мольн.), 6 л/ч). (Б) Зависимость конверсии ДБТ от мольного соотношения катализатор: сера (120°C, 6 л/ч). (В) Варьирование скорости потока окислителя (120°C, катализатор: сера=1: 50 (мольн.)). (Г) Природа сернистого субстрата (120°C, катализатор: сера=1: 50 (мольн.), 6 л/ч). БТ – бензотиофен, 4-МДБТ – 4-метилдибензотиофен, 4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен

Кроме того, была оценена возможность повторного использования катализатора $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$, по результатам которого отмечено снижение активности и полная дезактивация системы на четвертом цикле повторного использования. Возможная причина дезактивации может быть связана с экранированием активных центров катализатора адсорбированными сульфонами, в связи с чем проводили регенерацию путем простой промывки ацетоном, что позволило восстановить активность катализатора до исходных значений. 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. Обнаружено, что при использовании декалина и кумола в качестве растворителей достигается 100% конверсия дибензотиофена, в то время как, в модельных смесях додекана и тетралина окисления сернистого субстрата не наблюдается. Предположительно это связано с генерацией гидропероксидов, формирующихся внутри реакционной системы под действием кислорода воздуха, где третичный атом углерода, содержащийся в растворителе, может легко окисляться и образовывать высокоактивные частицы.

Синтез иммобилизованных полиоксометаллатов на поверхности носителя

В рамках 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, удовлетворяющим требованиям по диффузии конденсированных производных тиофена. Для синтеза гетерогенных катализаторов использовали три подхода: первый подход предполагал нанесение полианиона на материал носителя методом пропитки с получением катализатора, где активная фаза состояла из аммонийной формы полиоксометаллата; второй метод заключался в суспензионной пропитке с формированием каталитической системы, содержащей цетилтриметиламмонийный катион и полиоксометаллат анион; третий метод предполагал иммобилизацию полианиона путем химической прививки, включающее образование электростатического взаимодействия полианиона с положительно заряженным азотом, ковалентно связанным с поверхностью мезопористого носителя. Для образования катион-формирующих центров поверхность мезопористых носителей функционализировали amino-, триэтиламино- группами и 1-метилимидазолом в соответствии со следующей схемой:

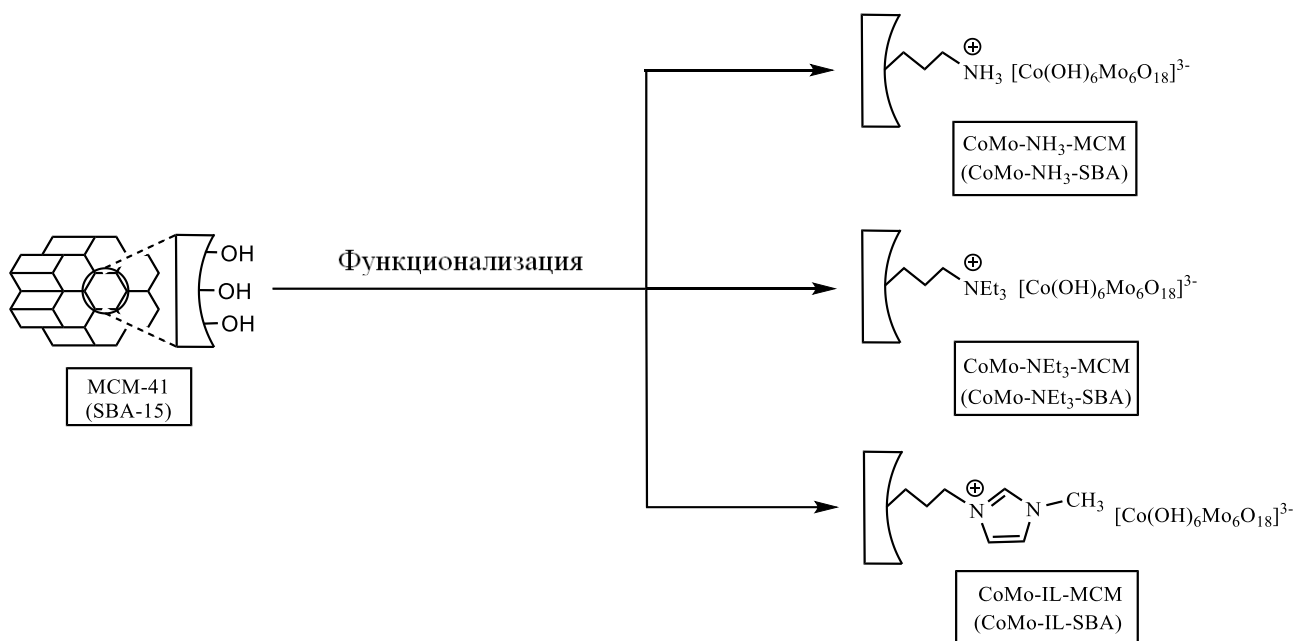


Рисунок 4. Схема синтеза иммобилизованных полиоксометаллатов типа Андерсона

По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для синтезированных материалов (рис. 5) полученные образцы относятся к IV типу изотермы с петлей гистерезиса H1, характерной для типичных мезопористых материалов. 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 (табл. 3). А смещение петли гистерезиса в сторону более низкого относительного давления для образцов полученных катализаторов свидетельствует о химическом закреплении полиоксометаллата типа Андерсона на материале носителя.

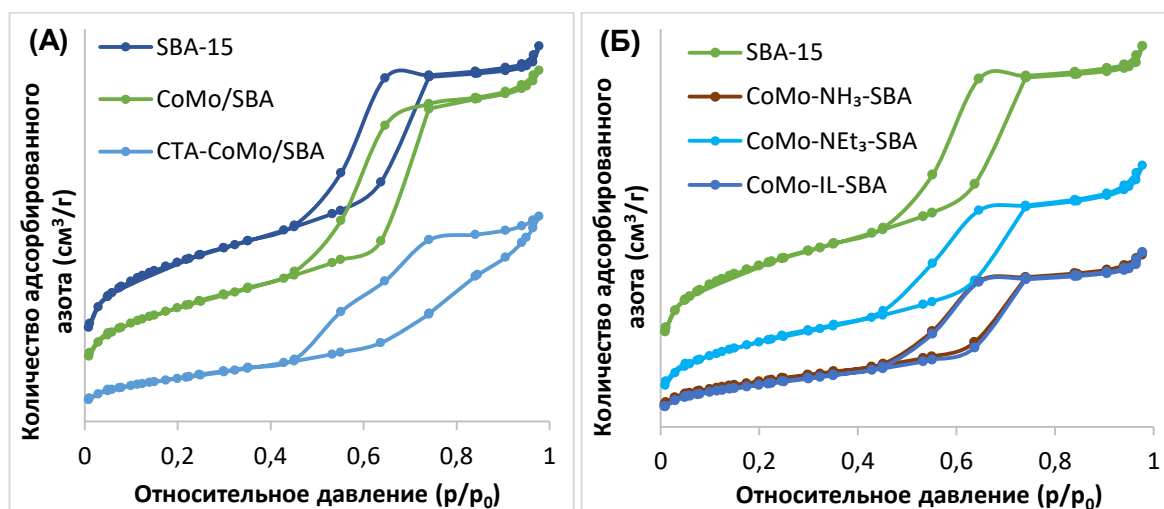


Рисунок 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для нанесенных и иммобилизованных полиоксометаллатов на SBA-15

Таблица 3. Текстульные характеристики образцов катализаторов и результаты элементного анализа

Образец	ПОМ ^а , масс. %	S _{БЭТ} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
SBA-15	-	710	0,8	6
CoMo/SBA	27,62	512	0,72	5,35
СТА-CoMo/SBA	28,49	198	0,41	9
CoMo-NH ₃ -SBA	28,66	204	0,34	5,26
CoMo-NEt ₃ -SBA	24,57	383	0,53	5,8
CoMo-IL-SBA	27,79	196	0,35	5,36

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

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. 6). 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. 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.

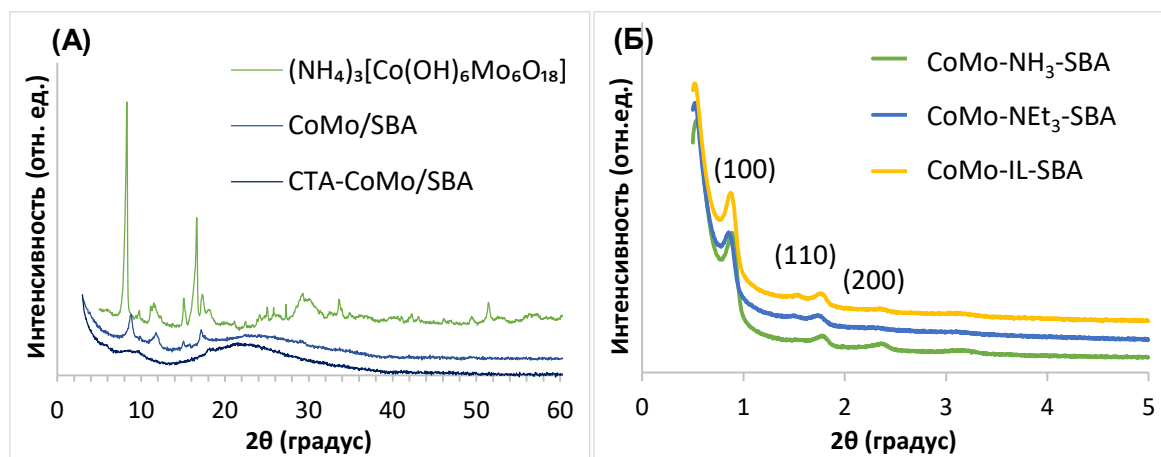


Рисунок 6. Рентгенограммы нанесенных образцов (А) и иммобилизованных катализаторов на SBA-15 (Б)

Для изучения морфологии синтезированных образцов сняты и обработаны микрофотографии ПЭМ с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Структура чистого SBA-15 (рис. 7А) представляет собой высокоупорядоченный гексагональный массив пор с параллельными каналами щелевидной

формы. На рисунке 7Б-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. Микрофотографии иммобилизованных образцов имеют четкую упорядоченную мезопористую структуру с равномерным распределением полиоксометаллата на поверхности мезопористого носителя, согласно картированию EDX.

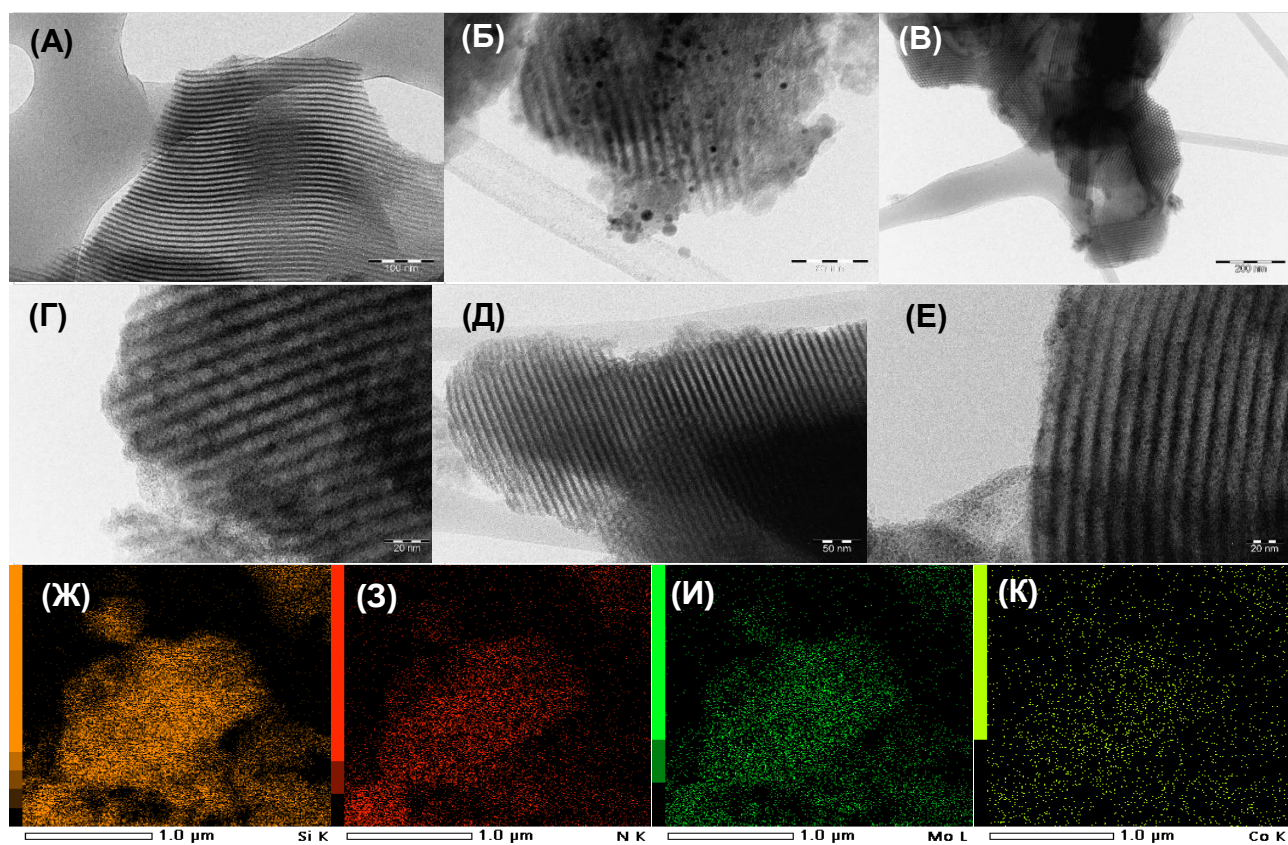


Рисунок 7. Микрофотографии ПЭМ (А) SBA-15, (Б) CoMo/SBA, (В) СТА-CoMo/SBA, (Г) CoMo-NH₃-SBA, (Д) CoMo-NEt₃-SBA, (Е) CoMo-IL-SBA и его элементное распределение Si (Ж), N (З), Mo (И), Co (К), полученные методом EDX

Изучение каталитической активности иммобилизованных полиоксометаллатов

Исследование типа пористого материала показывает, что сравнительно высокая конверсия дибензотиофена достигается в присутствии катализаторов, иммобилизованных на носителе типа SBA-15 (табл. 4). Параллельно была изучена природа функциональной группы, создающая катион-формирующие центры для иммобилизации активной фазы, и проведено сравнение различных способов нанесения активной фазы. Установлено, что катализатор, приготовленный методом пропитки, проявляет слабую эффективность в окислении ДБТ, конверсия которого составила 15%, в основном связанная с адсорбционной емкостью материала носителя. Иммобилизация полиоксометаллата на

аминофункционализированной поверхности демонстрирует относительно невысокую эффективность в удалении ДБТ, не превышающую 49% за 4 ч. В тоже время окисление ДБТ в присутствии функционализированного триэтиламиногруппами более эффективно с достижением 97% конверсии, а наибольшей активностью с достижением исчерпывающего удаления ДБТ в идентичных условиях обладает модифицированный 1-метилимидазолом катализатор. Аналогичную активность показывал катализатор, синтезированный методом суспензионной пропитки. Итак, показано, что модификация поверхности носителя четвертичным аммонийным катионом и 1-метилимидазолом как широко известного компонента ионных жидкостей, приводит к улучшению массопереноса в многофазной реакционной системе в результате проявления более сильных гидрофобных свойств.

Таблица 4. Влияние природы носителя и функциональной группы на каталитическую активность в реакции окисления ДБТ (120°C, 0,06 масс. % катализатора, 6 л/ч, 4 ч)

Активная фаза	Конверсия ДБТ, %	
	SBA-15	MCM-41
CoMo/	15	9
CTA-CoMo/	100	89
CoMo-NH ₃	49	10
CoMo-NEt ₃	97	37
CoMo-IL	100	53

Исследование условий проведения аэробного окисления было реализовано в присутствии катализатора, содержащего иммобилизованный полиоксометаллат на модифицированной имидазолом поверхности носителя - CoMo-IL-SBA, поскольку данный катализатор продемонстрировал наибольшую эффективность и имеет химическое закрепление полиоксометаллата, предотвращающее его вымывание. Показано, что повышение температуры от 110 до 130°C интенсифицирует процесс окисления вследствие роста скорости движения молекул и их возможного столкновения (рис. 8А). Зависимость конверсии ДБТ от дозировки катализатора демонстрирует рост конверсии субстрата при увеличении количества катализатора. 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 (рис. 8Б). Таким образом, оптимальными параметрами для окисления ДБТ являются 120°C и 0,2% масс. катализатора.

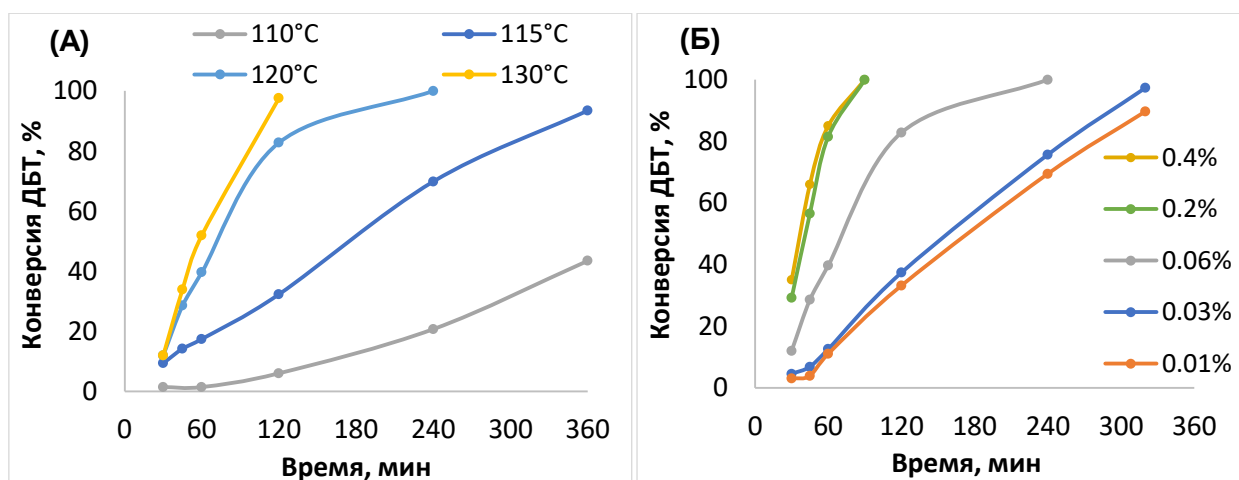


Рисунок 8.(А) Влияние температуры реакции на конверсию ДБТ (0,06 масс. % катализатора, 6 л/ч) и (Б) Зависимость конверсии ДБТ от дозировки катализатора (120°C, 6 л/ч)

Результаты окисления основных классов серосодержащих соединений хорошо согласуются с литературными данными, различие в скоростях окисления связана со стерическими факторами и электронной плотностью на атоме серы (табл. 5). Учитывая проблему дезактивации катализатора продуктами окисления, гетерогенный катализатор регенерировали после каждого цикла использования и тестировали в оптимальных условиях до 5 циклов. Экспериментальные данные показывают, что активность катализатора сохраняется в течение пяти циклов без значительной потери активности (рис. 9). Отсутствие вымывания металлов в ходе реакции доказывали методом элементного анализа для регенерированного образца, согласно которому фактическое содержание кобальта и молибдена не меняется.

Таблица 5. Влияние природы сераорганического соединения на его конверсию (500 ppm S, 120°C, 0,2 масс. % катализатора, 6 л/ч, 4 ч)

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

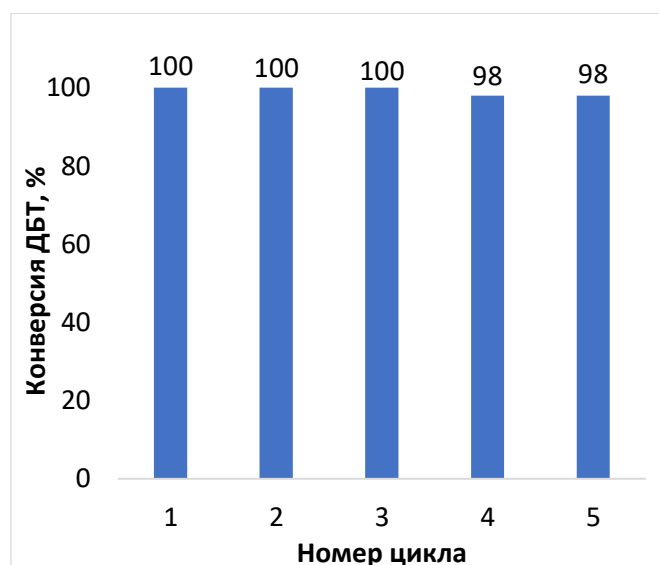


Рисунок 9. Повторное использование регенерированного CoMo-IL-SBA (500 ppm S, 120°C, 0,2 масс. % катализатора, 6 л/ч, 2 ч)

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 углеводородных фракций обусловлен высокими температурами выкипания, позволяющими проводить процесс аэробного окисления в открытой системе с широким интервалом варьiruемой температуры (до 200°C) и минимальными потерями. Очистку окисленного топлива осуществляли методом экстракции 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 10 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 соответствует порядка 19% степени удаления серы. Как видно из полученных данных, добавка катализатора $\text{STA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ позволяет снизить содержание 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% сероочистки.

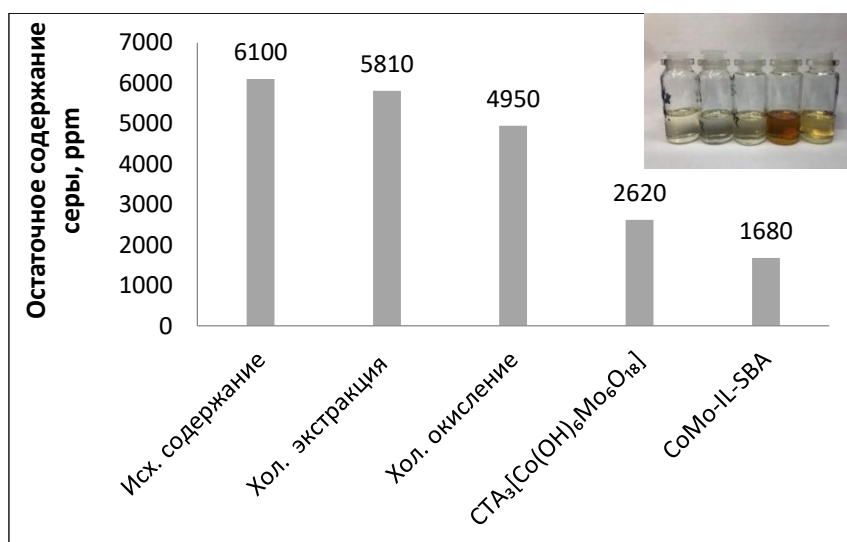


Рисунок 10. Исследование аэробного обессеривания прямогонной дизельной фракции (150°C, 0,7 масс. % катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч, 4 ч)

На последнем этапе работы изучено аэробное окислительное обессеривание вакуумного газойля (табл. 6). 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 СТА₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] 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 СТА₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈] и CoMo-IL-SBA, соответственно. Сравнение разработанных катализаторов демонстрирует их высокую эффективность использования для окисления вакуумного газойля кислородом воздуха. Несколько большую активность проявляет гетерогенный катализатор, способствующий благодаря пористой структуре более лучшей диффузии молекул серосодержащих соединений.

Таблица 6. Изучение аэробного обессеривания вакуумного газойля при различной температуре (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 Андерсона для окислительного обессеривания реального углеводородного сырья под действием дешевого и доступного кислорода воздуха.

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 $\text{CTA}_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ 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 цитируемой 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. 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.
3. 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.
4. Saha B., Vedachalam S., Dalai A. K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Т. 214. – С. 106685.
5. 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.
6. Haghighi 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.
7. 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.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»:

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. Импакт-фактор РИНЦ (0.751) // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – № 9. – P. 979-990. Impact factor: **1.029** (Web of Science, 2020).
2. **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. Импакт-фактор РИНЦ (0.751) // Перевод: *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 61. – № 4. – P. 472-482. Impact factor: **1.029** (Web of Science, 2020).

3. **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. Impact factor: **3.626** (Web of Science, 2020).

4. **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. Impact factor: **3.764** (Web of Science, 2020, **Q1**).

Иные публикации (тезисы докладов):

1. **Есева Е.А.**, Акопян А.В. Использование органических пероксидов, генерируемых *in situ*, для обессеривания нефтяных фракций // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018. — 1 электрон.опт. диск (DVD-ROM). Секция «Инновации в химии», Подсекция «Катализ», №13.

2. Лукашов М., **Есева Е.**, Акопян А. Полиоксометаллат типа Андерсона иммобилизованный на мезопористом силикате типа MCM-41 как эффективный катализатор окислительного обессеривания модельного топлива // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон.опт. диск (DVD-ROM). Секция «Химия», Подсекция «Катализ», №48.

3. Лукашов М.О., **Есева Е.А.**, Акопян А.В. Высокоэффективный гетерогенный катализатор аэробного обессеривания на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона на мезопористом силикате типа // Сборник трудов 75-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2021». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021.– 1 электрон.опт. диск (CD-R). – С. 268.

4. Дунько А., **Есева Е.**, Акопян А. Каталитическая активность кобальтосодержащих гетерополивольфрамов в реакциях аэробного окислительного обессеривания // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон.опт. диск (DVD-ROM). Секция «Химия», Подсекция «Катализ», №27.

5. **Eseva E.A.**, Akopyan A.V. Heterogeneous catalysts based on Anderson-type polyoxometalates for aerobic oxidation of sulfur-containing compounds // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level*. 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Abstracts (May 16-19, 2021, Novosibirsk, Russia) [Electronic resource] / eds.: Prof. V.I. Bukhtiyarov, Prof. O.N.

Martyanov– Novosibirsk: Boreskov institute of Catalysis SB RAS, 2021- 1 electronic optical disc (CD-R) – С. 229.

6. Лукашов М.О., Есева Е.А., Акопян А.В. Гетерогенный катализатор аэробного окислительного обессеривания на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона на мезопористом силикате типа SBA-15 // Сборник тезисов докладов XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 5–9 октября 2021 г., г. Грозный. – М.: ИНХС РАН, 2021.– С. 101.