

УДК 542.943

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И Al–SBA-15 ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2024 г. О. О. Гуль^{1,*}, П. Д. Домашкина¹, А. В. Акопян¹,
В. М. Сенявин¹, А. В. Анисимов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: lesi00gul@gmail.com

Поступила в редакцию 01 марта 2024 г.

После доработки 10 апреля 2024 г.

Принята к публикации 20 июля 2024 г.

Синтезированные катализаторы на основе оксида вольфрама и содержащего алюминий мезопористого носителя Al–SBA-15 исследованы в окислении пероксидом водорода серосодержащих соединений нефтяного происхождения. Катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с элементным картированием, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), термопрограммируемой десорбции аммиака, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Изучена зависимость конверсии дибензотиофена (ДБТ) от продолжительности реакции, температуры, состава, кислотности, количества катализатора и количества окислителя. Подобраны оптимальные условия окисления модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы 10000 ppm: 80°C, 3 мас. % катализатора, 3 мл ацетонитрила, 60 мин. После промывки катализаторов от продуктов окисления они могут быть повторно использованы не менее пяти циклов без значительной потери своей активности.

Ключевые слова: дибензотиофен, пероксид водорода, вольфрамсодержащий катализатор, окислительное обессеривание

DOI: 10.31857/S0028242124020055, **EDN:** NCSVPX

Присутствие сернистых соединений в углеводородном сырье — нефти и природном газе — негативно влияет на качество топлив, приводит к нежелательным выбросам оксидов серы в окружающую среду и вызывает коррозию технологического оборудования при транспортировке и переработке. Поэтому в большинстве стран установлены ограничения по содержанию серы в бензиновой и дизельной фракциях до 10 ppm [1], что вызывает необходимость разработки безводородных процессов обессеривания, альтернативных гидроочистке, которая требует повышенного давления водорода (3–6 МПа) и высоких температур (300–400°C) [2]. В то же время процесс гидрообессеривания малоэффективен для удаления серосодержащих поли-

ароматических соединений, таких как бензотиофен (БТ), ДБТ и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) [2]. В методе же окислительного обессеривания перечисленные сераорганические соединения в присутствии гетерогенных катализаторов и доступных окислителей в мягких условиях легко преобразуются в соответствующие сульфоны [3]. В свою очередь, сульфоны обладают высокой полярностью и могут быть легко извлечены из окисленной смеси экстракцией подходящим растворителем. В качестве окислителей обычно применяют пероксид водорода [4], озон [5], кислород воздуха [6] и органические гидропероксиды [7], из которых пероксид водорода наиболее предпочтителен благодаря своей экологичности.

В качестве катализаторов окисления сера-органических соединений широко применяют оксиды молибдена, вольфрама, титана и ванадия [8]. В их присутствии образуются пероксо-комплексы, обладающие высокой каталитической активностью в окислении сульфидов и тиофенов [9]. Например, полное окисление достигается на оксидах переходных металлов: титана [10], цинка [11] и вольфрама [12], среди которых выделяется оксид вольфрама (WO_x) благодаря своей высокой термостойкости, упорядоченной кристаллической структуре и низкой стоимости. Ввиду небольшой площади поверхности оксида вольфрама активные центры катализатора легко агрегируются в присутствии окислителя на водной основе, что приводит к их дефициту [13], а при использовании таких систем возникает проблема отделения отработанного катализатора от реакционной среды.

Одной из наиболее важных особенностей при выборе носителя активной фазы в гетерогенном катализе является высокая площадь его поверхности, которая способствует взаимодействию различных субстратов с катализатором и, следовательно, повышению активности последнего [14]. В качестве твердых подложек для формирования гетерогенного катализатора используют мезопористые кремнеземы: SBA-15 [15], SBA-3 [16], MCM-41 [17], MCM-48 [18], HMS [19], KIT-6 [20]. SBA-15 предпочтителен в качестве носителя вследствие его высокой площади поверхности до 1000 м^2 и регулируемого диаметра пор от 5 до 15 нм [21]. Этот носитель обладает высокой химической и термической стабильностью, что делает его устойчивым к различным условиям реакции и повышенным температурам [22]. Поверхность SBA-15 может быть функционализирована введением различных групп, что позволяет регулировать его каталитические свойства и повышать селективность в реакциях окислительного обессеривания углеводородных фракций [23].

Кислая среда активирует процесс окисления сернистых соединений [24], а алюминий считается наиболее подходящим металлом для модификации SBA-15 с целью повышения его кислотности. Размер и свойства его атомов позволяют ионам Al^{3+} легко встраиваться в кремниевый каркас носителя, а при замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} кислотность носителя за счет образования большого количества кислот-

ных центров Бренстеда и Льюиса повышается [25, 26]. При проведении работ по модификации SBA-15 алюминием методами пропитки по влаге, прямого синтеза и постсинтеза было установлено, что метод постсинтеза позволяет достичь наилучшей степени встраивания алюминия в структуру носителя [25]. Методом ЯМР было подтверждено, что в составе таких носителей алюминий находится преимущественно в тетраэдрическом окружении, что доказывает включение всех атомов металла в структуру [25].

Цель настоящей работы – создание гетерогенных биметаллических катализаторов на носителе SBA-15, содержащих вольфрам и алюминий, исследование влияния оксида вольфрама на процесс окислительного обессеривания углеводородных фракций в присутствии алюминия, кислотности катализатора на эффективность окислительного обессеривания, температуры, количества окислителя и катализатора, а также содержания серы в модельной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Изучение активности гетерогенных катализаторов проводили на модельных смесях, представляющих собой раствор дибензотиофена в *n*-додекане с начальным содержанием серы 0.05 мас. %, а также другие сернистые соединения нефтяного происхождения (Sigma-Aldrich, США): метилфенилсульфид (MeSPh, 98%), ДБТ (98%), БТ (98%), 4-метилдибензотиофен (МДБТ, 98%) и 4,6-ДМДБТ (98%). В качестве окислителя применяли пероксид водорода (50%) фирмы “Прайм Кемикалс Групп” (Россия).

Синтез носителей

Алюмосодержащие SBA-15 были получены смешиванием изопропоксида алюминия и синтезированного ранее SBA-15 [27] в кислой среде с применением методики [28]. Содержание алюминия в катализаторе составляет 1 и 5 мас. %.

Синтез катализаторов на основе мезопористых носителей

Синтезированные носители были использованы для получения вольфрамсодержащих катализаторов с содержанием металла 2.5, 5

и 10 мас. % вольфрама. Для нанесения металлов применяли одностадийный метод пропитки по влагоемкости [29], в качестве источника металла использовали пентавольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Для этого 1 г SBA-15 помещали в раствор, содержащий от 0.0772 до 0.1430 г соли вольфрама, смесь тщательно перемешивали в течение 30 мин при 60°C, после чего сушили при 80–110°C в течение 4 ч, затем образец переносили в муфельную печь и прокачивали при 550°C в течение 5 ч, нагревая со скоростью 5°C/мин.

Удельную каталитическую активность синтезированного катализатора рассчитывали по следующей формуле: $C / (A \times t)$, где C — конверсия субстрата в молях, A — количество активных центров оксида вольфрама в молях, а t — время, с.

Каталитические эксперименты

Окисление проводили по следующей схеме: к 5 мл модельной смеси добавляли 0.0095–0.1134 г (0.25–1.5 мас. % катализатора) и 0.0068–0.2720 мл 50%-го пероксида водорода; смесь перемешивали при скорости мешалки 700 об./мин, соотношение окислителя к сере варьировали от 2 : 1 до 6 : 1 (мольн.). Продукты реакции оценивали методом газожидкостной хроматографии: хроматограф Кристалл-2000М (Россия) с пламенно-ионизационным детектором, температура 250°C, колонка Zebron длиной 30 м и диаметром 0.32 мм; скорость нагрева 20°C/мин, жидкая фаза ZB-1, для программирования температуры использовали диапазон от 100° до 250°, газ-носитель Для этого азот, объемная скорость потока — 30 мл/мин и давление 200 кПа.

Методы исследования катализаторов

Пористую структуру катализаторов исследовали на приборе Gemini VII 2390 от Micromeritics (США). Для дегазации образцы выдерживали при температуре 350°C и давлении 3×10^{-3} атм в течение 12 ч. По модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$ была определена удельная поверхность образцов; общий объем пор был рассчитан по модели ВЈН (Баррета–Джойнера–Халенда) при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR200 от ThermoScientific (США)

в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} , в методе нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) применяли кристалл ZnSe.

РФА проведен на рентгеновском дифрактометре с рентгеновским источником Rotaflex RU-200 и широкоугольного гониометра D/MAX-B Rigaku (Япония). Режим работы источника составлял 50кВ и 100 мА, съемка производилась в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ –2 θ сканирования в угловом диапазоне 0.5°–5° по 2 θ с шагом 0.04° и скоростью 2°/мин.

Микрофотографии образцов получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi TM3030 (Япония). Локальный элементный состав и распределение элементов на поверхности образца были получены с помощью ПЭМ с картированием, включенного в программно-аппаратный комплекс Quantax 70.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре AVANCE-II 4009.4T (Bruker США) при $\nu^{27}\text{Al} = 104.3$ МГц. Для получения спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al использовали 4 мм HX MAS зонд с частотой вращения 12 кГц. Для всех спектров использовали одну последовательность импульсов. Спектры регистрировали с 15-градусной длительностью импульса, с периодом повторения импульсной последовательности 0,5 с и числом сканирований 8192. В качестве внешнего стандарта с нулевым химическим сдвигом (0 ppm) был применен 1М водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Определение кислотности образцов проводили на приборе Micromeritics AutoChem HP2950 (США) в кварцевом реакторе; насыщение выполняли аммиаком, разбавленным азотом, при 100°C в течение 30 мин. Физически адсорбированный аммиак удаляли при 100°C в потоке азота в течение 30 мин со скоростью продувки азотом 50 мл мин⁻¹; для получения изотермы десорбции аммиака (ТПД-NH₃) температуру постепенно повышали до 700°C со скоростью 10 градусов в минуту.

Спектры КР были получены на спектрометре Equinox 55 приставкой FRA-106 (Bruker, Германия) в диапазоне 100–3500 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} при усреднении сигнала по 200 сканам; в качестве источника возбуждения использовали Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм и мощностью 500 мВт.

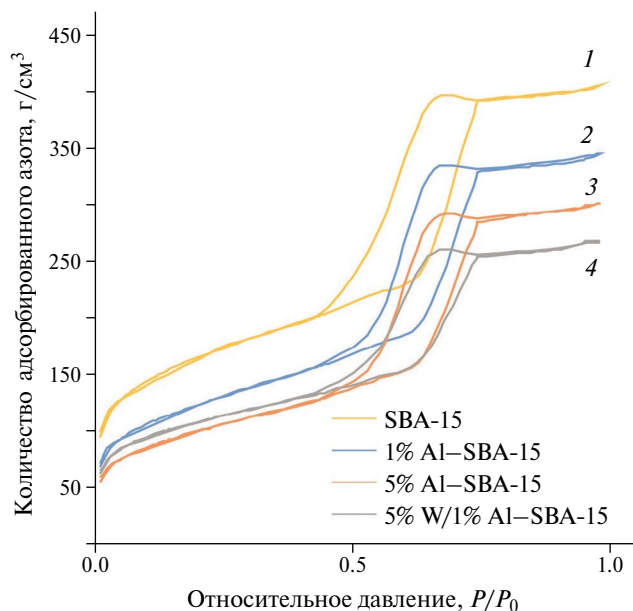


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Катализаторы: кривая 1 — SBA-15; кривая 2 — 1% Al–SBA-15; кривая 3 — 5% Al–SBA-15; кривая 4 — 5% W/Al–SBA-15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из литературных данных, в качестве металлов для модификации SBA-15 были выбраны наиболее изученные и перспективные металлы окислительного обессеривания: вольфрам и алюминий. Вольфрам обеспечивает образование пероксокомплексов, в то время как алюминий повышает кислотность носителя за счет образования большого количества кислотных центров [25, 26]. Содержание вольфрама в сос-

таве катализатора составляет 2,5, 5 и 10 мас. %, алюминия — 1 и 5 мас. %.

Структура синтезированных носителей с различным содержанием алюминия, а также вольфрамовых катализаторов была исследована методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Для всех катализаторов и носителя характерны изотермы IV типа с ярко выраженной петлей гистерезиса, свойственной мезопористым материалам (рис. 1), что позволяет сделать вывод о неизменности структуры носителя при нанесении металла.

При нанесении металлов на мезопористый SBA-15 наблюдается снижение таких параметров, как площадь поверхности, объем и размер пор, что связано с экранированием поверхности носителя оксидами металла (табл. 1).

Увеличение содержания алюминия в составе носителя с 1 до 5 мас. % приводит к росту кислотности катализатора с 0,394 до 0,533 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$. В сравнении с SBA-15, содержащим только оксид вольфрама и имеющим кислотность 0,032 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$, возрастание количества алюминия положительно влияет на свойства катализатора, так как в кислой среде окисление серосодержащих соединений происходит быстрее [27].

Координационное окружение атомов алюминия в образцах Al–SBA-15 исследовали методом ЯМР ^{27}Al (рис. 2). Сигнал в спектре при 50 ppm свидетельствует о присутствии тетраэдрически скоординированных групп AlO_4 в структуре мезопористого носителя. Резонанс при 0 ppm

Таблица 1. Экспериментальные параметры носителя и синтезированных катализаторов

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, $\text{\AA}$
SBA-15	581	0.531	46
1% Al–SBA-15	439	0.464	45
2.5% W /1% Al–SBA-15	415	0.442	45
5% W/1% Al–SBA-15	402	0.435	44
10% W/1% AlSBA-15	371	0.423	43
5% Al–SBA-15	381	0.431	46
2.5% W/5% Al–SBA-15	369	0.429	45
5% W/5% Al–SBA-15	354	0.427	45
10% W/5% Al–SBA-15	327	0.421	44

указывает на присутствие шести координированных октаэдров AlO_6 вне каркаса носителя. Алюминий, координированный в каркасе носителя в тетраэдрической форме, обеспечивает кислотность по Бренстеду, в то время как его октаэдрическое окружение объясняет кислотность по Льюису [30].

При изучении фазового состава катализаторов и носителя SBA-15 методом РФА было установлено, что в области малых углов около 1° , 1.5° и 1.8° присутствуют полосы, характерные для гексагональных пор в структуре SBA-15 с симметрией $R6mm$. На дифрактограмме в области углов 2θ не было обнаружено полос алюминия, что говорит о высокой дисперсии вольфрама и алюминия и отсутствии кристаллических фаз оксидов этих элементов. В области 20° – 25° присутствует полоса, характерная для аморфного силиката (рис. 3), подтверждающая аморфную структуру мезопористого силиката [31, 32]; также в области 30° – 33° присутствует полоса, характерная для фазы оксида вольфрама WO_3 с гексагональной структурой [33].

Согласно данным ПЭМ (рис. 4), синтезированные образцы катализаторов обладают высокоупорядоченной гексагональной структурой с параллельными каналами. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, подтверждают, что частицы оксида вольфрама равномерно распределены в пористых каналах носителя Al-SBA-15 и синтезированные образцы обладают хорошей дисперсностью оксида вольфрама в структуре носителя, так как четких кристаллических фаз оксида вольфрама выявлено не

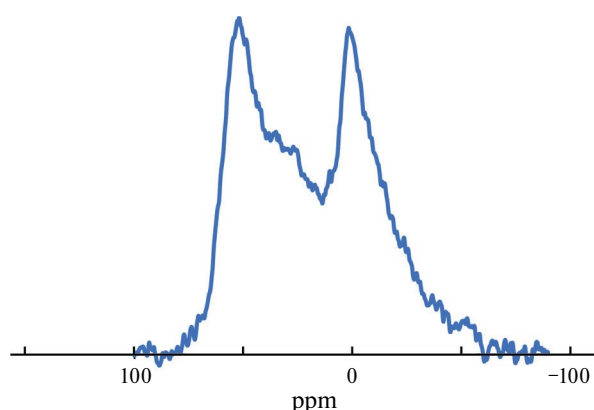


Рис. 2. ЯМР Al^{27} спектр катализатора 5% Al-SBA-15.

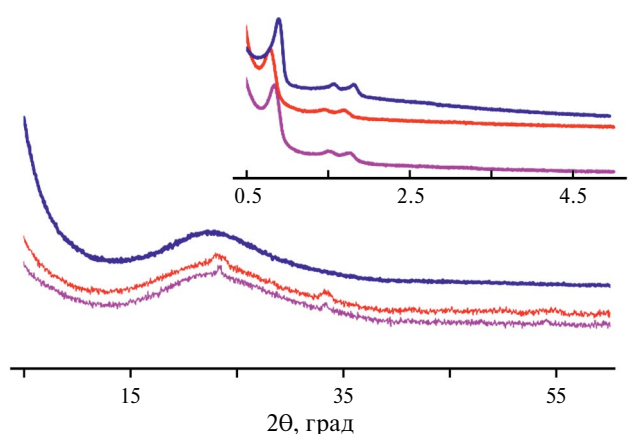


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов и носителя SBA-15.

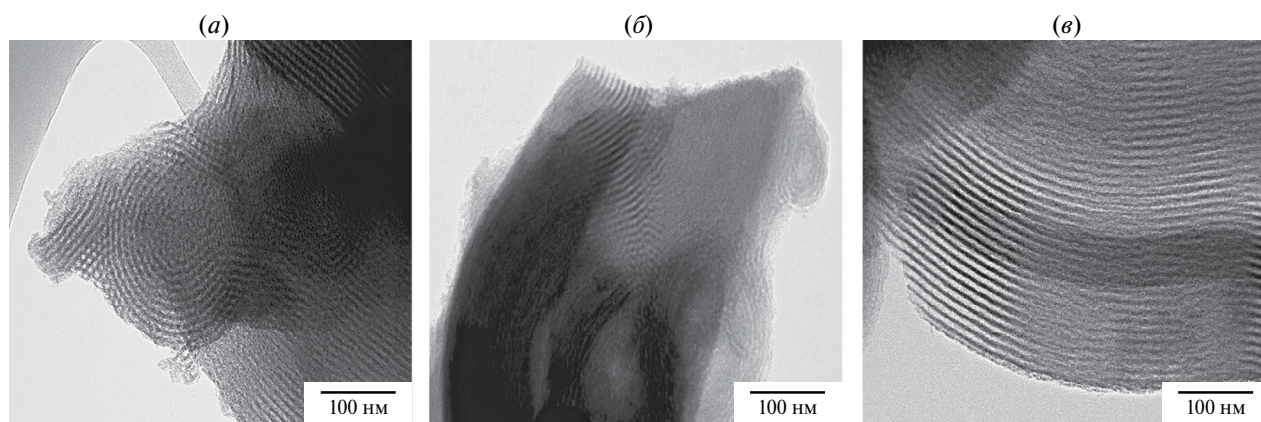


Рис. 4. Снимки ПЭМ: (а) – SBA-15, (б) – 5% W/1% Al-SBA-15 и (в) – 5% W/5% Al-SBA-15.

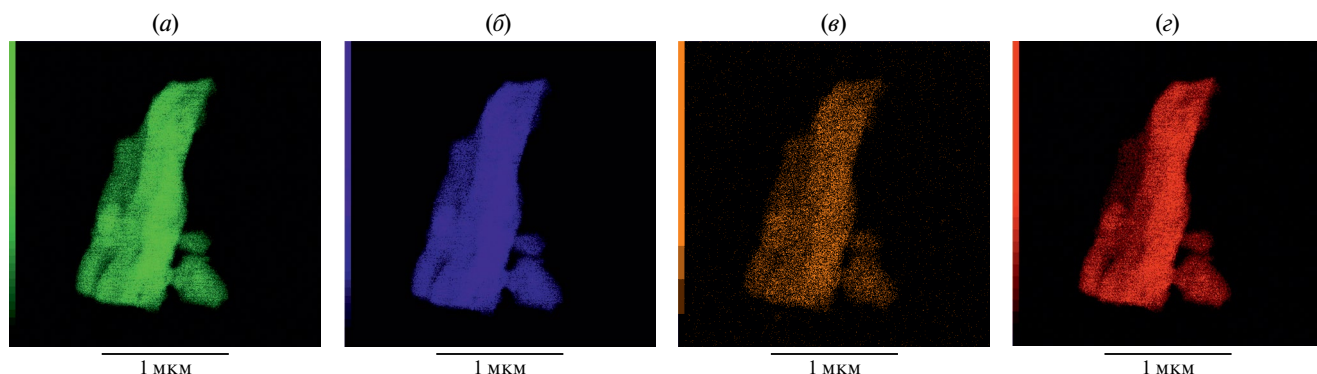


Рис. 5. Снимки ПЭМ с картированием катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 с распределением элементов: (а) – кремний; (б) – вольфрам; (е) – алюминий; (z) – кислород.

было. Элементы кремний (рис. 5а), вольфрам (рис. 5б) и алюминий (рис. 5е) проявляют высокую дисперсность в мезопористой структуре носителя; отсутствие других элементов, кроме кислорода (рис. 5z), на спектрах ПЭМ с картированием также подтверждает чистоту синтезированных образцов.

Наличие функциональных групп в составе катализатора подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 6а). В областях $980\text{--}1050$ и 805 см^{-1} находятся полосы, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям Si–O–Si [34], полоса в диапазоне $960\text{--}980\text{ см}^{-1}$

связана с растяжением связи Si–O–M, а изменение ее интенсивности может быть обусловлено взаимодействием металла с группой Si–O [35].

Для подтверждения присутствия активных центров с участием атома вольфрама катализаторы состава 5% W/5% Al-SBA-15 и 10% W/5% Al-SBA-15 были исследованы методом КРС в сравнении с носителем SBA-15. В спектрах катализаторов обнаружены слабые широкие полосы с максимумами 965 см^{-1} (и плечом $\sim 930\text{ см}^{-1}$), 792 и 695 см^{-1} , а также очень широкая полоса в области 300 см^{-1} (рис. 6б). Высоочастотная полоса отвечает валентным колебаниям поверх-

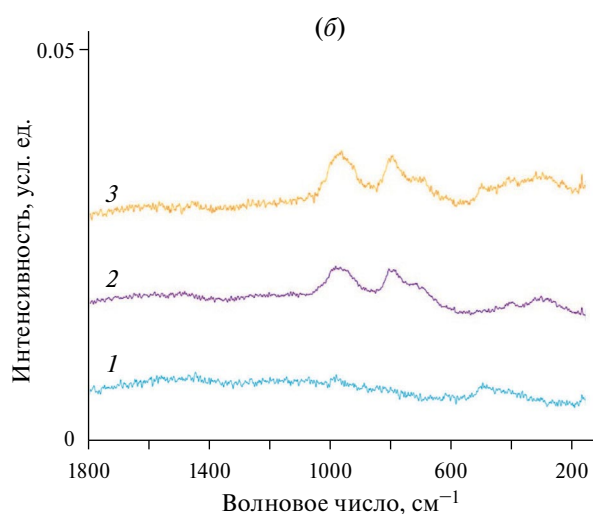
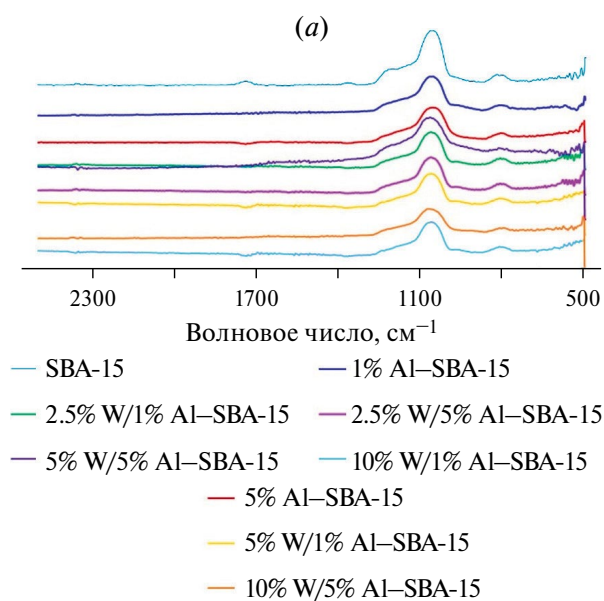


Рис. 6. ИК-Фурье (а) и КР-спектры (б) катализаторов W/Al-SBA-15 и носителя SBA-15: 1 – SBA-15; 2 – 5% W/5% Al-SBA-15; 3 – 10% W/5% Al-SBA-15.

Таблица 2. Зависимость конверсии ДБТ от состава катализатора. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$ (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, 60°C, 30 мин, $\text{S} = 500$ ppm

Активная фаза	Конверсия ДБТ, %		Удельная каталитическая активность, 10 ⁻⁴ с ⁻¹
	носитель		
	SBA-15	1% Al–SBA-15	
5% Mo	77	89	2.2
5% W	88	100	4.1

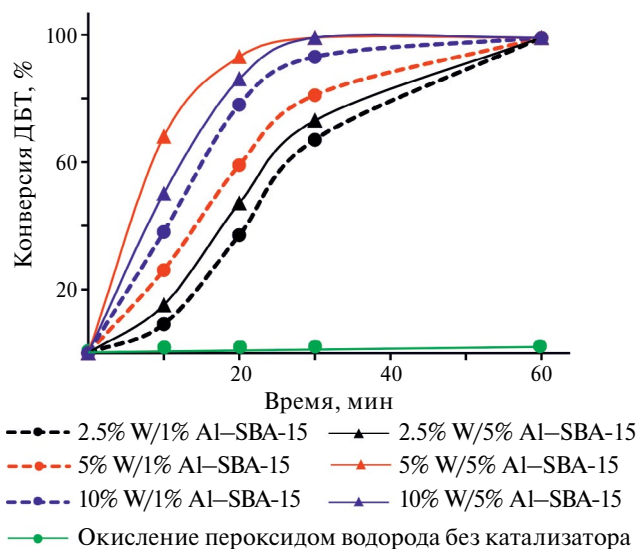
ностных оксо-групп $\text{W}=\text{O}$, возможно, частично гидратированных [36]. Три последние полосы близки по положению к линиям КР кристаллического или микрокристаллического WO_3 при 805–807, 715 и 272–274 cm^{-1} и обусловлены антисимметричными и симметричными валентными, а также деформационными колебаниями фрагментов $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ соответственно. В то же время заметное смещение частот этих колебаний от значений для кристаллической фазы и большая ширина полос свидетельствуют о высокой дисперсности оксида вольфрама и об образовании на поверхности подложки кластеров различной природы [37].

В предыдущей работе нами был синтезирован и изучен молибденсодержащий алюмосиликат с 1 мас. % алюминия в его составе [27]. В данной работе продолжено исследование катализаторов, содержащих кислотную компоненту в составе мезопористого носителя SBA-15. В табл. 2 приведены сравнительные характеристики каталитической активности ранее синтезированного катализатора на основе 5 мас. % Mo и нового катализатора, содержащего 5 мас. % W, а также данные по влиянию содержания алюминия в составе катализатора на конверсию ДБТ. Удельная каталитическая активность катализатора, содержащего W, в два раза выше, чем активность катализатора с Mo (табл. 2). Следовательно, для реакции окисления сернистых соединений катализатор на основе W оказывается более эффективным.

Наиболее трудноудаляемые сераорганические соединения, присутствующие в нефтяных фракциях, в основном представлены ДБТ и его производными, что объясняет их использование в смесях, моделирующих дизельную фракцию, а также реальные топлива при исследовании окислительного обессеривания. Из полученных данных (рис. 7) по зависимости активности

катализатора от его состава следует, что окисление происходит интенсивнее в более кислой среде и при увеличении содержания вольфрама. При использовании катализатора, содержащего 10 мас. % W и 5 мас. % Al, полная конверсия ДБТ достигается в течение 30 мин. Однако при уменьшении содержания W в составе катализатора 5% Al-SBA-15 до 5 мас. % можно достичь сравнимых результатов также за 30 мин. К тому же катализатор 5% W/5% Al-SBA-15 оказывается более активным, чем катализатор 10% W/5% Al-SBA-15. Поэтому увеличение содержания W до 10 мас. % не имеет практической целесообразности.

Для определения оптимального количества окислителя проводилось варьирование его кон-

**Рис. 7.** Сравнение активности катализаторов 2.5% W/1% Al-SBA-15; 5% W/1% Al-SBA-15; 10% W/1% Al-SBA-15; 2.5% W/5% Al-SBA-15; 5% W/5% Al-SBA-15; 10% W/5% Al-SBA-15. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$ (мольн.), 0.5 мас. %, 60°C, $\text{S} = 500$ ppm.

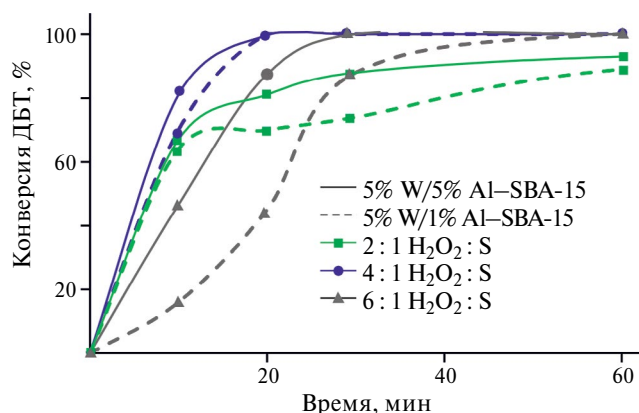


Рис. 8. Зависимость конверсии ДБТ от содержания алюминия и количества окислителя. Условия окисления: 0.5 мас. % катализатора, 60°C, H_2O_2 : S (мольн.) – 2 : 1 (■); 4 : 1 (●); 6 : 1 (▲).

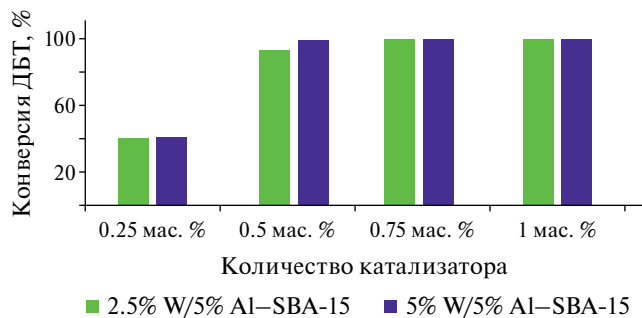


Рис. 9. Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления: H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), 60°C, 20 мин, S = 500 ppm.

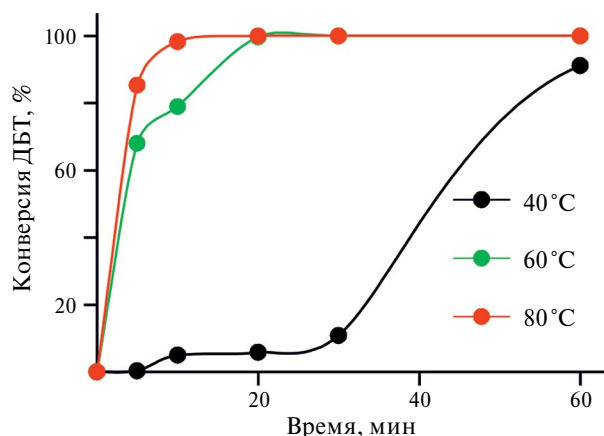


Рис. 10. Зависимость конверсии ДБТ от температуры и времени. Условия окисления: кат. 5% W/5% Al-SBA-15, H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, S = 500 ppm.

центрации от двух- до шестикратного избытка по отношению к сере. За 30 мин реакции удастся достичь полного окисления ДБТ при использовании катализатора 5% W/5% Al-SBA-15 и четырехкратном избытке окислителя пероксида водорода (рис. 8); снижения количества окислителя в два раза недостаточно для достижения той же активности катализатора. Кислый катализатор обладает большей активностью благодаря более высокому содержанию центров Люиса, а при увеличении количества окислителя в шесть раз наблюдается агрегация катализатора, что препятствует процессу окисления ввиду недоступности активных центров катализатора.

С ростом содержания катализатора в смеси наблюдается увеличение конверсии ДБТ, однако оптимальным количеством катализатора можно считать 0.5 мас. %, поскольку при этом значении достигается максимальная степень обессеривания (рис. 9), что делает дальнейшее увеличение содержания катализатора нецелесообразным.

В интервале от 60 до 80°C в присутствии катализатора в количестве 0.5 мас. % возможно достичь максимальной степени превращения ДБТ всего за 20 мин (рис. 10). При снижении температуры до 40°C в течение 30 мин происходит снижение конверсии ДБТ до значения ниже 10%, что связано, вероятно, со слипанием частиц катализатора, возникновением агрегации частиц и снижением скорости диффузии субстрата в его поры. Окислитель на водной основе также может увеличить вязкость реакционной среды и способствовать слипанию частиц катализатора при температуре 40°C.

При повышении температуры выше 40°C слипание частиц катализатора не наблюдается, возможно, благодаря снижению энергии активации межчастичных взаимодействий на поверхности катализатора.

Окисление различных сернистых соединений проводили с использованием пероксида водорода в присутствии катализатора, содержащего 5% оксида вольфрама, нанесенного на 5% Al-SBA-15 (рис. 11). Замещенный ДБТ окисляется менее эффективно, чем “чистый” ДБТ, из-за наличия стерических затруднений. Наименьшая степень конверсии была достигнута при окислении бензотиофена, поскольку электронная плотность на атоме серы в этом соединении наименьшая, что и затрудняет процесс окисления [38].

Регенерацию катализатора 5% W/5% Al-BA-15 проводили, промывая его ацетоном с последующей сушкой на воздухе. Даже после пяти циклов регенерации катализатор продолжает работать, что указывает на возможность многократного его использования в лабораторных и промышленных условиях. Потеря активности составляет не более 1–1.5% за цикл.

При содержании общей серы в модельной смеси до 500 ppm за 30 мин происходит полное окисление ДБТ (рис. 12а), при увеличении содержания серы с 500 до 1000 ppm наблюдается снижение конверсии ДБТ, а при содержании серы до 10000 ppm этот процесс существенно замедляется (рис. 12б), что связано с блокированием пор катализатора исходными и окисленными сернистыми соединениями. При росте содержания субстрата в смеси требуется большее количество окислителя по отношению к сере; при этом водная среда в составе окислителя, более полярная, чем ДБТ, затрудняет диффузию последнего в поры катализатора. Добавление ацетонитрила в систему смывает частично воду и продукты окисления с поверхности катализатора; при этом процессы экстракции и окисления происходят одновременно внутри системы, что значительно повышает конверсию ДБТ в процессе обессеривания модельного топлива [39]. При увеличении

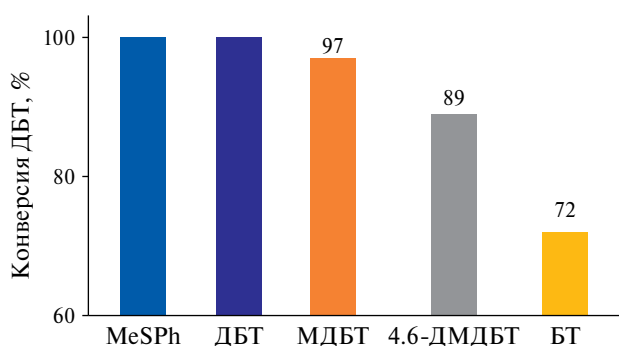


Рис. 11. Окисление различных классов сернистых соединений пероксидом водорода. Условия окисления: H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, 60°C, 30 мин, S = 500 ppm.

температуры до 80°C и содержания катализатора до 3 мас. %, а также при использовании 3 мл ацетонитрила удается достичь максимальной конверсии ДБТ за 60 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезирован мезопористый носитель Al-SBA-15 с разным содержанием алюминия и вольфрама. Изучена взаимосвязь между совместным присутствием вольфрама и алюминия и эффективностью окисления сернистых

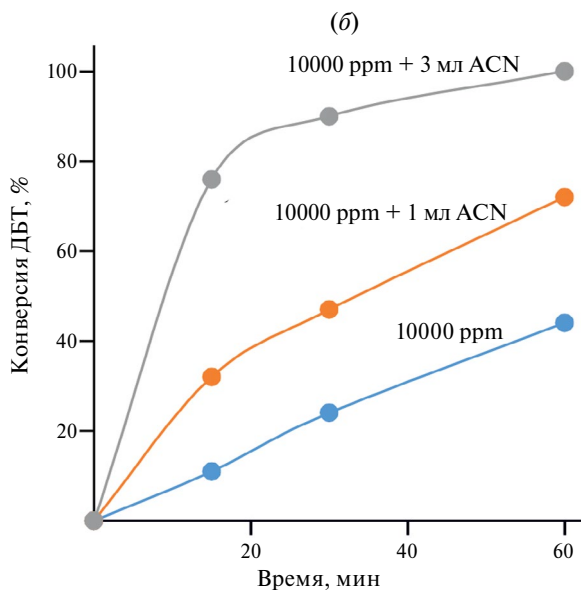
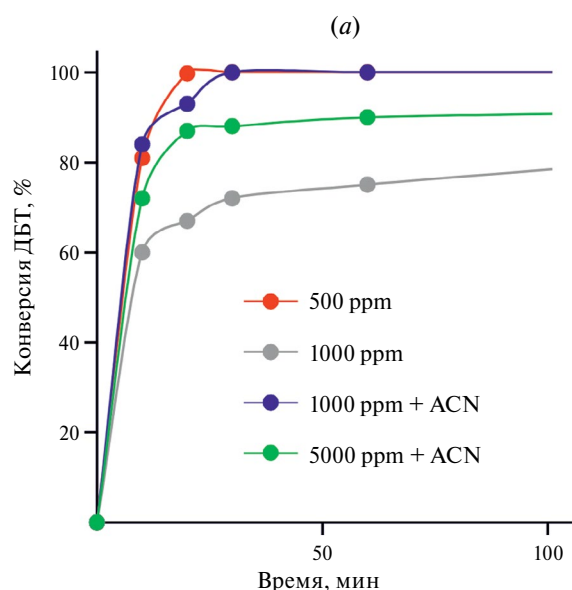


Рис. 12. Зависимость окисления модельных смесей от добавления ацетонитрила: (а) окисление модельных смесей с различным содержанием серы 500–5000 ppm (H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), 0.5 мас. % катализатора, 60°C); (б) окисление модельной смеси на основе ДБТ в *n*-додекане с содержанием 10000 ppm общей серы (H_2O_2 : S = 4 : 1 (мольн.), кат. 0.5 мас. %, 80°C).

соединений. Успешное внедрение алюминия в структуру носителя SBA-15 подтверждено методом ЯМР ^{27}Al . Повышение содержания кислотной компоненты — алюминия — в составе катализатора (от 1 до 5 мас. %) способствует росту конверсии ДБТ в составе модельной смеси. Совместное присутствие W и Al не требует использования более чем четырехкратного избытка окислителя при содержании серы в смеси, не превышающем 500 ppm. Так, за 20 мин при 60°C и четырехкратном избытке пероксида водорода катализатор 5% W/5% Al—SBA-15 позволяет достичь полного превращения ДБТ в соответствующий сульфон.

Найдены оптимальные условия полного окислительного обессеривания модельной смеси на основе ДБТ с содержанием серы, близким к реальной дизельной фракции (10000 ppm): 80°C, 60 мин, четырехкратный избыток пероксида водорода по отношению к сере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания “Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья”, № 121031300092-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гуль Олеся Олеговна, аспирант,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6708-0058>.

Домашкина Полина Димитровна, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0456-8248>.

Акопян Аргам Виликович, д.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6386-0006>.

Анисимов Александр Владимирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9272-2913>.

Сенявин Владимир Маркович, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0009-0001-4228-6903>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Lima F. M., de Andrade B. T., Braga R. M., de Araújo Melo D. M., Martinelli A. E.* Sulfur removal from model fuel by Zn impregnated retorted shale and with assistance of design of experiments // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 13760–13774.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1504-6>

2. *Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Ishaq M., Yang W., Hussain M.* Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 294. ID 125731.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125731>
3. *Deng C., Li J., Kang L., Zhu M.* Efficient Co/SBA-15 catalyst for aerobic oxidative desulfurization at mild reaction temperature // *J. Mol. Catal.* 2022. V. 530. ID 112567.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112567>
4. *Liu F., Yu J., Qazi A. B., Zhang L., Liu X.* Metal-based ionic liquids in oxidative desulfurization: a critical review // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. № 3. P. 1419–1435.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05855>
5. *Alibolandi M., Darian J. T., Ghaedian M., Royaei S. J., Shafeghat A.* Non-catalytic oxidative desulfurization of gas condensate by ozone and process optimization using response surface methodology // *Korean J. Chem. Eng.* 2020. V. 37. P. 1867–1877.
<https://doi.org/10.1007/s11814-020-0595-1>
6. *Есева Е.А., Акопян А.В., Синикова Н.А., Анисимов А.В.* Генерируемые *in situ* органические пероксиды в окислительном обессеривании бензиновой фракции риформинга // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. P. 472–482 [*Eseva E. A., Akopyan A. V., Sinikova N. A., Anisimov A. V.* *In situ* generated organic peroxides in oxidative desulfurization of naphtha reformat // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 4. P. 472–482.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121050133>].
7. *Abdullah W. N. W., Ali R., Bakar W. A. W. A.* In depth investigation of Fe/MoO₃–PO₄/Al₂O₃ catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP–DMF system // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. V. 58. P. 344–350.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.001>
8. *Wang B., Dai B., Kang L., Zhu M.* Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous W-doped KIT-6 for oxidative desulfurization catalyst of fuels // *Fuel*. 2020. V. 265. ID 117029.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117029>
9. *Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П.* Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. С. 48–50 [*Rakhmanov E. V., Tarakanova A. V., Valieva T., Akopyan A. V., Litvinova V. V., Maksimov A. L., Anisimov A. V., Vakarin S. V., Semerikova O. L., Zaikov Y. P.* Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts

- based on transition metals // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. P. 48–50.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114010101>
10. Zhu H., Wu Z., Su D., Veith G. M., Lu H., Zhang P., Song-Hai Chai, Dai S. Constructing hierarchical interfaces: TiO₂-supported PtFe–FeO_x nanowires for room temperature CO oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 32. P. 10156–10159.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b07011>
 11. Wang J., Wang Z., Huang B., Ma Y., Liu Y., Qin X., Zhang X., Dai Y. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. № 8. P. 4024–4030.
<https://doi.org/10.1021/am300835p>
 12. Epifani M., Comini E., Díaz R., Andreu T., Genc A., Arbiol J., P. Siciliano, Faglia G., Morante J.R. Solvothermal, chloroalkoxide-based synthesis of monoclinic WO₃ quantum dots and gas-sensing enhancement by surface oxygen vacancies // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 19. P. 16808–16816.
<https://doi.org/10.1021/am504158r>
 13. Wang B., Dai B., Kang L., Zhu M. Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous W-doped KIT-6 for oxidative desulfurization catalyst of fuels // *Fuel*. 2020. V. 265. ID 117029.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117029>
 14. Haghighi M., Gooneh-Farahani S. Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. P. 39923–39945.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10310-4>
 15. Pham X.N., Nguyen M.B., Ngo H.S., Doan H.V. Highly efficient photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene with sunlight irradiation using green catalyst of Ag@AgBr/Al-SBA-15 derived from natural halloysite // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 90. P. 358–370.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.037>
 16. Ponte M.V., Rivoira L.P., Cussa J., Martínez M.L., Beltramone A.R., Anunziata O.A. Optimization of the synthesis of SBA-3 mesoporous materials by experimental design // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 227. P. 9–15.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.030>
 17. Costa J.A.S., de Jesus R.A., Santos D.O., Mano J.F., Romão L.P., Paranhos C.M. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 291. ID 109698.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109698>
 18. Jiang Y., Abukhadra M.R., Refay N.M., Sharaf M.F., El-Meligy M.A., Awwad E.M. Synthesis of chitosan/MCM-48 and β -cyclodextrin/MCM-48 composites as bio-adsorbents for environmental removal of Cd²⁺ ions; kinetic and equilibrium studies // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 154. ID 104675.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104675>
 19. Jamali N., Ramezani N., Mousazadeh M.H. Modified mesoporous HMS supported V/W for oxidative desulfurization of dibenzothiophene // *Phys. Chem. Res.* 2021. V. 9. № 4. P. 637–649.
<https://doi.org/10.22036/PCR.2021.276639.1898>
 20. Ding Y., Wang J., Liao M., Li J., Zhang L., Guo J., Wu H. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene by novel POM-based IL immobilized on well-ordered KIT-6 // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 418. ID 129470.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129470>
 21. Juliao D., Mirante F., Ribeiro S.O., Gomes A.C., Valença R., Ribeiro J.C., Martyn P., Baltazar de Castro, Gonçalves I.S., Balula S.S. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels using homogeneous and SBA-15-supported peroxophosphotungstate catalysts // *Fuel*. 2019. V. 241. P. 616–624.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.095>
 22. Mitran R.A., Culita D.C., Atkinson I. Thermal stability enhancement of mesoporous SBA-15 silica through nanoconfinement of ceria nanoparticles // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 306. ID 110484.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110484>
 23. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 21. P. 11333–11363.
<https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
 24. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review // *Catalyst*. 2018. V. 8. № 9. P. 344–359.
<https://doi.org/10.3390/catal8090344>
 25. Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li C. Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 28. P. 9739–9744.
<https://doi.org/10.1021/jp049824j>
 26. Mouli K.C., Soni K., Dalai A., Adjaye J. Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil // *Appl. Catal. A General*. 2011. V. 404. P. 21–29.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.001>
 27. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. Catalysts based on acidic SBA-15 for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 11. P. 14611–14619.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02008>
 28. Sun H., Tang Q.H., Du Y., Liu X.B., Chen Y., Yang Y.H. Mesoporous SBA-16 with excellent hydrothermal,

- thermal and mechanical stabilities: modified synthesis and its catalytic application // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 333. № 1. P. 317–323.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.071>
29. Li X., Huang S., Xu Q., Yang Y. Preparation of WO₃–SBA-15 mesoporous molecular sieve and its performance as an oxidative desulfurization catalyst // *Transition Met. Chem.* 2009. V. 34. P. 943–947.
<https://doi.org/10.1007/s11243-009-9285-x>
 30. Rakngam I., Osakoo N., Wittayakun J., Chanlek N., Pengsawang A., Sosa N., Butburee T., Faungnawakij K., Khemthong P. Properties of mesoporous Al–SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural // *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. V. 317. ID 110999.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110999>
 31. 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 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 39. ID 14154.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03201>
 32. Ma J., Qiang L.S., Wang J.F., Tang X.B., Tang D.Y. Effect of different synthesis methods on the structural and catalytic performance of SBA-15 modified by aluminum // *J. Porous Mater.* 2011. V. 18. P. 607–614.
<https://doi.org/10.1007/s10934-010-9416-y>
 33. Tan G.L., Tang D., Dastan D., Jafari A., Shi Z., Chu Q.Q., Silva J.P.B., Yin X.T. Structures, morphological control, and antibacterial performance of tungsten oxide thin films // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 12. P. 17153–17160.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.025>
 34. Zhang M., Zhu W., Li H., Li M., Yin S., Li Y., Wei Y., Li H. Facile fabrication of molybdenum-containing ordered mesoporous silica induced deep desulfurization in fuel // *Colloids Surf. A.* 2016. V. 504. P. 174–181.
<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.colsurfa.2016.05.077>
 35. Kumaravel S., Thiripuranthagan S., Durai M., Erusappan E., Vembuli T. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over Sn/Al–SBA-15 catalysts // *New J. Chemistry.* 2020. V. 44. № 20. P. 8209–8222.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ01288B>
 36. Li Z., Li C., Park S.B., Hong G.H., Park J.S., Song B.J., Lee C.W., Kim J.M. Highly efficient mesoporous WO₃/KIT-6 catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide // *Research on Chemical Intermediates.* 2018. V. 44. P. 3687–3695.
<https://doi.org/10.1007/s11164-018-3386-0>
 37. Scheithauer M., Grasselli R.K., Knözinger H. Genesis and structure of WO₃/ZrO₂ solid acid catalysts // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 11. P. 3019–3029.
<https://doi.org/10.1021/la971399g>
 38. Tian Y., Yao Y., Zhi Y., Yan L., Lu S. Combined extraction–oxidation system for oxidative desulfurization (ODS) of a model fuel // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 2. P. 618–625.
<https://doi.org/10.1021/ef502396b>
 39. Julião D., Gomes A.C., Cunha-Silva L., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., de Castro B., Gonçalves I.S., Balula S.S. A sustainable peroxophosphomolybdate/H₂O₂ system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 589. ID 117154.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117154>