

УДК 542.943

## НОВЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ БЫСТРОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

© 2023 г. О. О. Гуль<sup>а</sup>, \*, П. Д. Поликарпова<sup>а</sup>, \*\*, А. В. Акопян<sup>а</sup>, А. В. Анисимов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра химии нефти и органического катализа, химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: lesi00gul@gmail.com

\*\*e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

Впервые показана возможность использования молибденсодержащих катализаторов на основе SBA-15, синтезированных в одну стадию методом совместной конденсации, в процессе окисления различных сероорганических соединений. Состав и структура полученных материалов подтверждены набором современных физико-химических методов, таких как низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, ПЭМ, ИК-спектроскопия. Исследовано влияние количества активной фазы и условий проведения процесса на окисление модельной смеси дибензотиофена. Показано, что полученный катализатор работает как минимум в течение 4 циклов без значительной потери активности. Образец, содержащий 5 мас. % молибдена, позволяет достичь 100%-ной конверсии дибензотиофена за 5 мин в следующих условиях: 0.5 мас. % катализатора 5%Mo-SBA-15, мольное соотношение  $H_2O_2 : S = 6 : 1$ ,  $T = 80^\circ C$ .

**Ключевые слова:** окислительное обессеривание, дибензотиофен, окисление сернистых соединений, метод совместной конденсации, SBA-15

**DOI:** 10.31857/S0453881123010021, **EDN:** KGESVN

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск новых эффективных методов очистки топлив от серы представляет собой актуальную задачу в связи с тем, что сернистые соединения, такие как сероводород, меркаптаны, тиоэфиры, дисульфиды, дибензотиофены и их производные, являются источниками загрязнения экосистем, а также оказывают значительное влияние на здоровье человека [1–3]. Окислительное обессеривание — один из альтернативных гидроочистке методов удаления сернистых соединений из различных нефтяных фракций, который позволяет в мягких условиях при атмосферном давлении и температуре не выше  $120^\circ C$  в присутствии окислителя удалять гетероароматические соединения серы, превращая их в соответствующие сульфоксиды и сульфоны без разруше-

ния связь углерод–сера [4]. Так как в процессе окислительного обессеривания неполярные серосодержащие соединения превращаются в полярные, они могут быть легко извлечены из смеси углеводородов методами экстракции или адсорбции [5]. Наибольшее распространение в качестве окислителей получили пероксид водорода [2], кислород [6], озон [7], органические пероксиды [8]. Пероксид водорода представляет широкий интерес для исследователей, так как единственный побочный продукт, образующийся в ходе реакции окисления — вода [9], при этом окисление пероксидом водорода протекает уже при  $20–80^\circ C$  в отличие от кислорода, в присутствии которого необходимо нагревать реакционную смесь выше  $130^\circ C$ .

В литературе описано применение как гомогенных [10], так и гетерогенных [11] катализаторов пероксидного окислительного обессеривания, однако использование гомогенных систем вызывает трудности в связи со сложностями регенерации каталитической системы и отделения ее от реакционной смеси.

Как гетерогенные катализаторы окислительного обессеривания, хорошо изучены оксиды пе-

**Сокращения и обозначения:** ТЭОС — тетраэтоксисилан; MeSPh — метилфенилсульфид; ДБТ — дибензотиофен; БТ — бензотиофен; MeДБТ — 4-метилдибензотиофен; Me<sub>2</sub>ДБТ — 4,6-диметилдибензотиофен; РСФА — рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; РФА — рентгенофазовый анализ; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЖ — метод Баррета–Джойнера–Халенды.

редных металлов, таких как молибден [12], вольфрам [13] и ванадий [14]. В присутствии окислителя оксиды образуют активные пероксо-комплексы, которые за счет нуклеофильной атаки атома серы окисляют серосодержащий субстрат до соответствующего сульфона [15]. Применение чистых оксидов металлов в качестве катализаторов окисления сернистых соединений имеет свои недостатки: низкие значения площади поверхности оксидов, что ведет к длительному времени проведения процесса; агрегация частиц в присутствии пероксида водорода [16], приводящая к уменьшению количества доступных активных центров; высокий расход оксида металла. В связи с этим оксиды металлов необходимо диспергировать по поверхности носителя.

В литературных источниках описано использование мезопористых материалов [17], цеолитов [18], пористых ароматических каркасов (PAF) [19], оксидов переходных металлов, таких как молибден, вольфрам, ванадий [20], углеродных материалов [21], металлоорганических каркасов (MOF) [22], силикоалюмофосфатов (SAPO) [23], модифицированного медицинского камня (MMS) [24] в роли носителей для катализаторов окислительного обессеривания. Известно, что мезопористая структура цеолитов препятствует транспорту объемных ароматических сероорганических соединений в реакциях окислительного обессеривания, что ограничивает их применение в процессах удаления сернистых соединений [25]. Таким образом, популярность приобретают мезопористые носители, такие как HMS [26], SBA-15 [27], MCM-41 [28], а также кубический мезопористый KIT-6 [29], имеющие диаметр пор, соответствующий размеру молекул сероорганических соединений.

Ранее нами было показано, что SBA-15 может быть эффективным носителем для катализаторов окислительного обессеривания [30]. Однако нанесение оксида молибдена методом пропитки требует дополнительной стадии синтеза, что повышает стоимость катализатора.

Известно, что молибденсодержащий катализатор на основе SBA-15 можно получить в одну стадию методом соконденсации [31]. В настоящей работе, посвященной окислительному обессериванию модельных смесей серосодержащих соединений, были синтезированы и исследованы молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15, приготовленные вышеуказанным методом. Синтезированный катализатор обеспечивает высокую скорость окисления сероорганических соединений, таких как ДБТ и его производные. В присутствии 5%Mo-SBA-15 требуется всего 5 мин (условия окисления: 0.5 мас. % катализатора, мольное отношение  $H_2O_2 : S = 6 : 1$ ,  $T = 80^\circ C$ ) для достижения полной конверсии мо-

дельной смеси на основе ДБТ с использованием в качестве окислителя пероксида водорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза мезопористого носителя SBA-15 и молибденсодержащих катализаторов применяли следующие реагенты: тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%, “Sigma-Aldrich”), симметричный триблок-сополимер Pluronic P123,  $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ , “Sigma-Aldrich”), соляная кислота (HCl, 37%, “Сигма-Тэк”), гептамолибдат аммония  $((NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O)$ , 99%, “Sigma-Aldrich”). В качестве окислителя был использован пероксид водорода ( $H_2O_2$ , 50%, “Prime-Chemicals-Group”).

Модельные смеси состояли из метилфенилсульфида (MeSPh, 98%, “Sigma-Aldrich”), дибензотиофена (ДБТ, 98%, “Sigma-Aldrich”), бензотиофена (БТ, “Sigma-Aldrich”), 4-метилдибензотиофена (MeДБТ, 96%, “Sigma-Aldrich”), 4,6-диметилдибензотиофен (Me<sub>2</sub>ДБТ), растворенных в додекане (99%, “Sigma-Aldrich”). Содержание серы в модельных смесях – 500 ppm.

### *Синтез мезопористых носителей и катализаторов*

Синтез SBA-15 проводили по стандартной методике, описанной в работе [30].

**Синтез катализатора 5%Mo/SBA-15 методом пропитки.** Нанесение оксида молибдена на SBA-15 осуществляли методом пропитки по влагеомкости. При перемешивании к раствору гептамолибдата аммония (0.04632 г) добавляли 1 г носителя. Смесь перемешивали на роторном испарителе в течение 2 ч при  $60^\circ C$ , затем сушили при температуре  $80-110^\circ C$  в течение 16 ч. Образец перенесли в муфельную печь и прокаливали при  $550^\circ C$  в течение 5 ч при скорости нагрева  $5^\circ C/мин$ .

**Синтез катализатора X%Mo-SBA-15 методом соконденсации.** Mo-SBA-15 был синтезирован аналогично методике, представленной в [31]. 3 г Pluronic-123 было растворено в 100 г дистиллированной воды, содержащей 6.1 г 35 мас. % HCl, при температуре  $40^\circ C$  и постоянном перемешивании в течение 1 ч. Затем к приготовленному раствору добавляли 0.1081–0.4908 г водного раствора гептамолибдата аммония  $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ . Полученный раствор перемешивали 3 ч. Затем в реакционную смесь прикапывали 8.5 г ТЭОС. После перемешивания при  $40^\circ C$  в течение 24 ч смесь переносили в автоклав и выдерживали при  $100^\circ C$  в течение 24 ч. На этом этапе окраска раствора изменялась с желтого на голубой, что указывает на частичное восстановление молибдена. Полученный осадок промывали, фильтровали, сушили в температурном интервале  $80-110^\circ C$  в течение 16 ч и прокаливали в муфельной печи при  $550^\circ C$  в течение 5 ч при скорости нагрева  $5^\circ C/мин$ .

### Аналитическое оборудование

Содержание молибдена в синтезированных образцах определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) на рентгеновском флуоресцентном волновом спектрометре ARL PERFORM<sup>®</sup>X (“Thermo Fisher Scientific”, New Wave, США).

ИК-спектры полученных образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR200 (“Thermo Scientific”, США) в диапазоне частот 4000–500 см<sup>-1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при использовании кристалла ZnSe.

Исследование пористой структуры катализаторов проводили на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) (“Micromeritics”, США) при 77 К. В течение 12 ч образцы дегазировали при температуре 350°C и давлении  $3 \times 10^{-3}$  атм. 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 (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном давлении  $P/P_0 = 0.95$ .

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) выполняли на микроскопе JEM-2100 (“JEOL”, Япония) с напряжением электронной трубки 200 кВ.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на рентгеновском дифрактометре: рентгеновский источник Rotaflex RU-200, широкоугольный гониометр D/MAX-B (“Rigaku”, Япония). Режим работы источника – 50 кВ 100 мА, съемку вели в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного  $\theta$ – $2\theta$  сканирования в угловом диапазоне  $0.5^\circ$ – $5^\circ$  по  $2\theta$  с шагом  $0.04^\circ$  и скоростью  $2^\circ$ /мин.

### Методика окисления модельных смесей

Активность синтезированных катализаторов была исследована в процессе окислительного обессеривания модельных смесей различного состава в стеклянных реакторах при атмосферном давлении в интервале температур от 40 до 80°C в течение 5–30 мин. В качестве модельных смесей были использованы растворы сероорганических соединений, таких как метилфенилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен, 4-метилдобензотиофен и 4,6-диметилдобензотиофен в додекане. К 5 мл модельной смеси добавляли 0.0094–0.0375 г (0.25–1 мас. % от массы реакционной смеси) катализатора и 0.007–0.02 мл 50%-ного раствора пероксида водорода, полученную смесь перемешивали со скоростью 700 об/мин. После окисления модельную смесь отделяли от окислительно-каталитической смеси декантированием и анализировали продукты реакции методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-2000М (“Хро-

матэк”, Россия; пламенно-ионизационный детектор; колонка Zebron;  $L = 30$  м;  $d = 0.32$  мм; жидкая фаза ZB-1) при программировании температуры от 150 до 250°C (газ-носитель – азот). Хроматограммы записывали и анализировали с помощью программы Chromatech Analytic 1.5.

Реакции окисления с целью получения достоверного результата проводили по три раза. Погрешность эксперимента не превышала 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические характеристики

Для сравнения влияния способа синтеза молибденсодержащих катализаторов на их активность в окислительном обессеривании в настоящей работе было использовано два способа нанесения оксида молибдена на SBA-15 – традиционным методом пропитки (обозначен в работе 5%Mo/SBA-15) и путем соконденсации на стадии синтеза мезопористого носителя (обозначены в работе X%Mo-SBA-15, где X – массовое содержание молибдена).

Пористая структура синтезированных молибденсодержащих катализаторов на основе SBA-15 была охарактеризована методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Из полученных данных (рис. 1) видно, что нанесение оксида молибдена методом пропитки не ведет к существенным изменениям структуры катализатора. Изотерма N<sub>2</sub> синтезированных носителей и катализаторов в области между 0.4 и 0.8 отражает стадию капиллярной конденсации, характерную для мезопористых структур. В случае катализаторов,

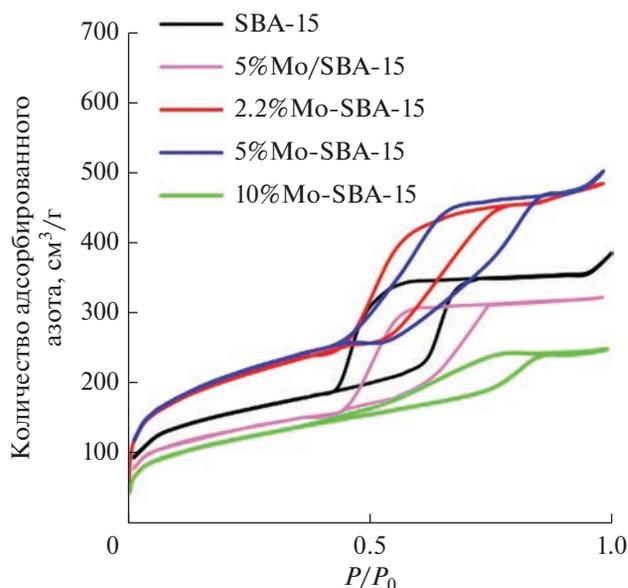


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

**Таблица 1.** Экспериментальные параметры носителя и синтезированных катализаторов

Образец	Содержание металла, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , Å
SBA-15	0	682	0.68	48
5%Mo/SBA-15	4.91	643	0.65	43
2.2%Mo-SBA-15	2.18	737	0.71	50
5%Mo-SBA-15	4.85	715	0.68	52
10%Mo-SBA-15	10.72	483	0.48	44

приготовленных соконденсацией, при увеличении содержания молибдена в структуре изменяется форма и ширина петли гистерезиса, что, по видимому, является следствием незначительного искажения структуры катализатора.

Удельная площадь поверхности катализатора, полученного методом пропитки, уменьшается по сравнению с чистым носителем SBA-15 (табл. 1), так как в этом случае поверхность мезопористого носителя экранируется оксидом молибдена. При нанесении 2.2 и 5 мас. % металла в виде оксида методом соконденсации получают сравнимые площади поверхности катализатора и чистого носителя SBA-15. Такой подход к синтезу катализатора позволяет сохранить высокую площадь поверхности, что в свою очередь также способствует повышению эффективности диффузии субстрата и окислителя к активным центрам катализатора. При повышении количества молибдена до 10 мас. % площадь поверхности 10%Mo-SBA-15

уменьшается и достигает 483 м<sup>2</sup>/г, что может быть связано с забивкой пор оксидом молибдена [31].

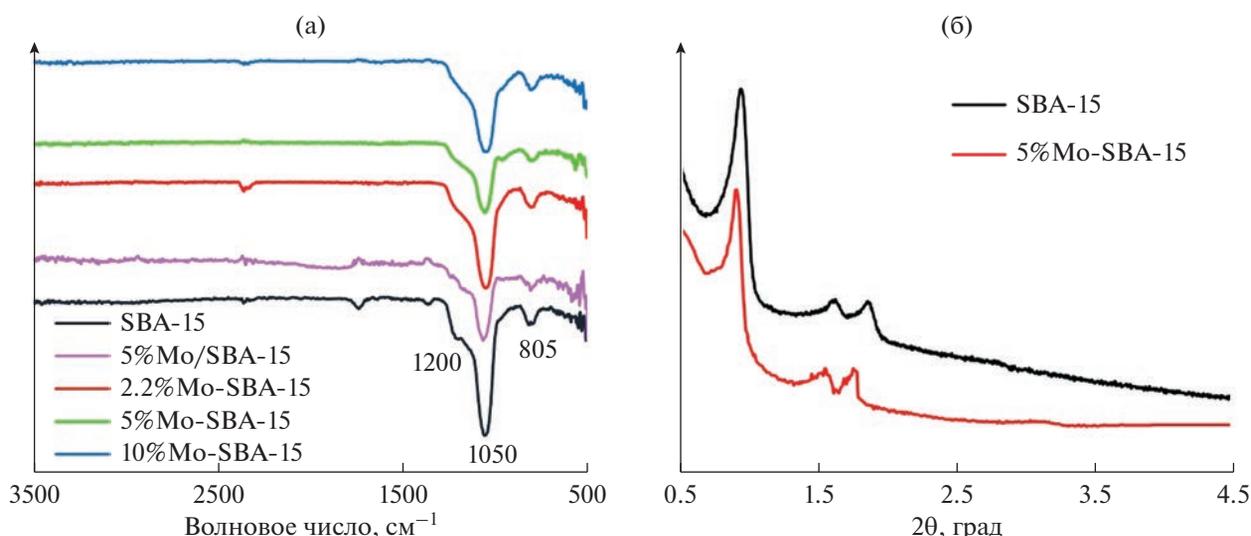
Молибденсодержащие катализаторы и носитель SBA-15 были исследованы методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2а). Интенсивность полосы поглощения, отвечающей за связь Si–O–H (1200 см<sup>-1</sup>), уменьшается в присутствии молибдена, что свидетельствует об экранировании поверхности носителя оксидом молибдена. Полосы поглощения, обнаруженные в областях 1050 и 805 см<sup>-1</sup>, соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям Si–O–Si [32]. Органический темплат, используемый в синтезе, был полностью удален, что подтверждается отсутствием пиков в ИК-спектрах при 3000 см<sup>-1</sup> [33].

Метод РФА применяли для подтверждения отсутствия отдельной фазы оксида молибдена(VI) в структуре катализатора. На дифрактограмме РФА на низких углах (рис. 2б) присутствует сильный характерный дифракционный пик около 1.5°, который связан с типом симметрии *P6mm* гексагональной решетки пор в SBA-15 [34]. Сравнение дифрактограммы чистого SBA-15 и модифицированного образца подтверждает, что SBA-15 был функционализирован без деформирования.

Катализаторы 5%Mo/SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 были также исследованы методом ПЭМ (рис. 3). Полученные микрофотографии свидетельствуют о сохранении у образцов высокоупорядоченной мезопористой структуры и сети параллельных каналов.

*Окисление модельных смесей*

Синтезированные катализаторы исследовали в процессе окисления модельной смеси, пред-



**Рис. 2.** ИК-Фурье спектры катализаторов на основе SBA-15 (а), РФА-спектры катализаторов SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 (б).

ставляющей собой раствор ДБТ в додекане, с содержанием серы 500 ppm. В результате окисления ДБТ превращается в соответствующий сульфон

(схема 1). В работе образование одного продукта реакции – сульфона – подтверждено методом газовой хроматографии.

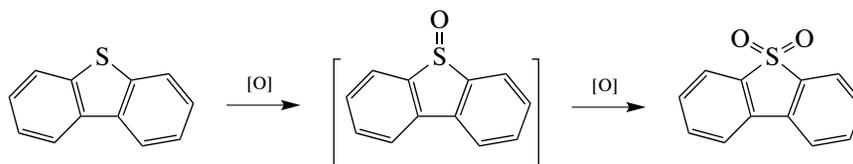


Схема 1. Схема окисления ДБТ.

Сравнение каталитических свойств синтезированных образцов (рис. 4а) показало, что катализаторы, полученные соконденсацией, активнее приготовленных методом пропитки. Наибольшая конверсия ДБТ зафиксирована в присутствии

5%Mo-SBA-15. Содержание молибдена 2.2 мас. % оказывается недостаточным для достижения конверсии ДБТ более 89% в выбранных условиях. При увеличении количества молибдена до 10 мас. % конверсия падает. Это может быть связано с тем,

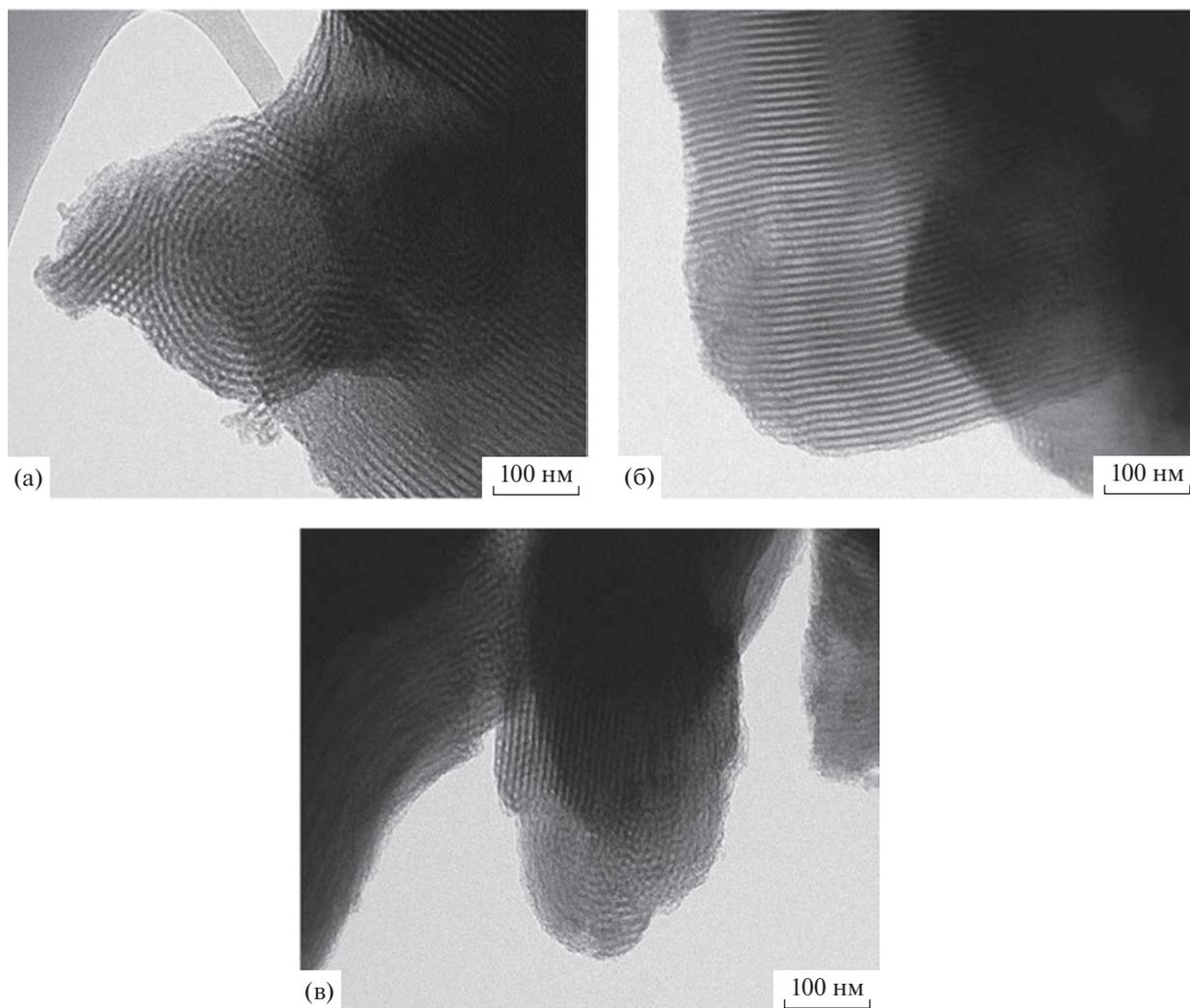
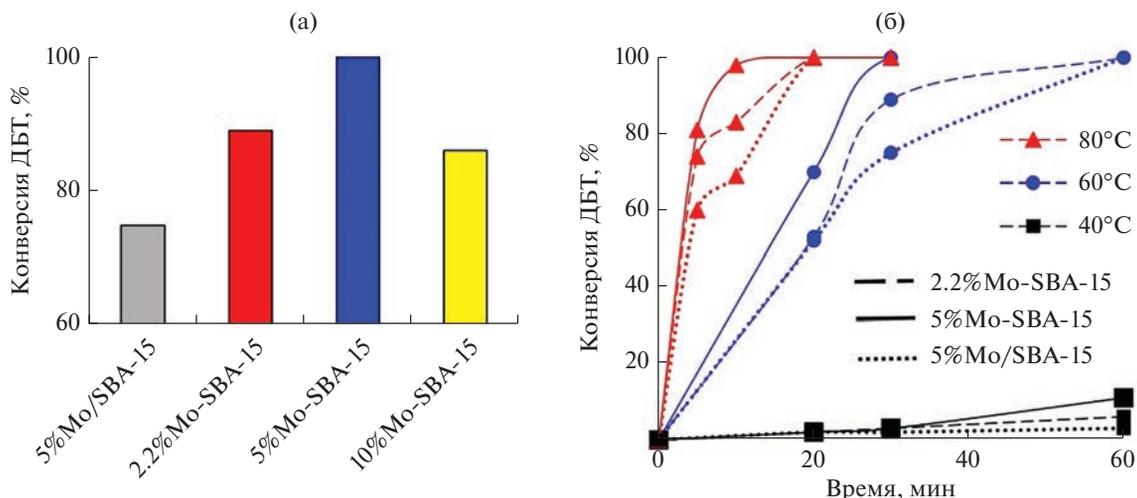
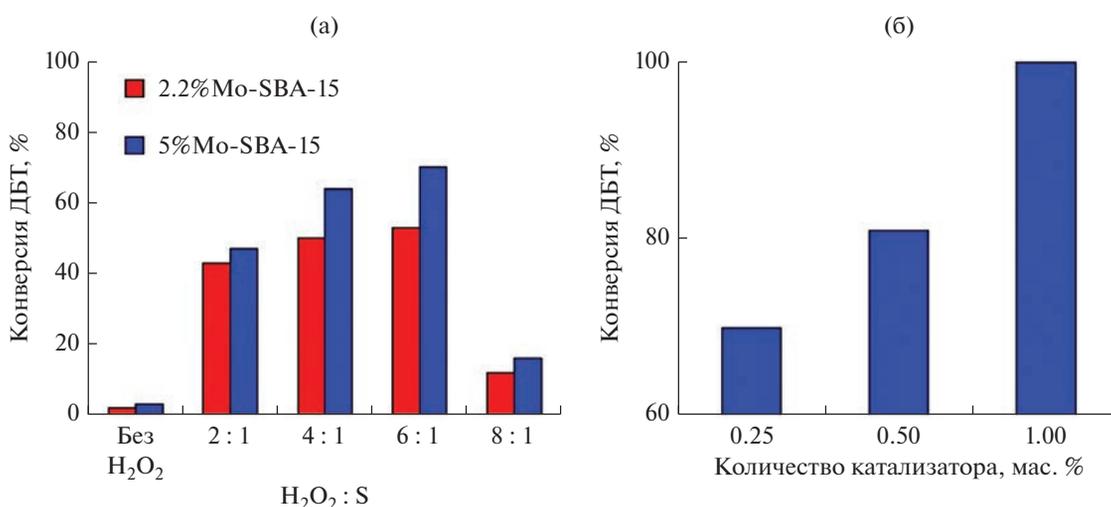


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ носителя SBA-15 (а) и катализаторов 5%Mo/SBA-15 (б) и 5%Mo-SBA-15 (в).



**Рис. 4.** Влияние метода синтеза катализаторов (а) и температуры и времени реакции (б) на конверсию ДБТ. Условия окисления:  $H_2O_2 : S = 6 : 1$ ,  $T = 80^\circ C$ , 0,5 мас. % катализатора, 10 мин (а);  $H_2O_2 : S = 6 : 1$ , 0,5 мас. % катализатора (б).



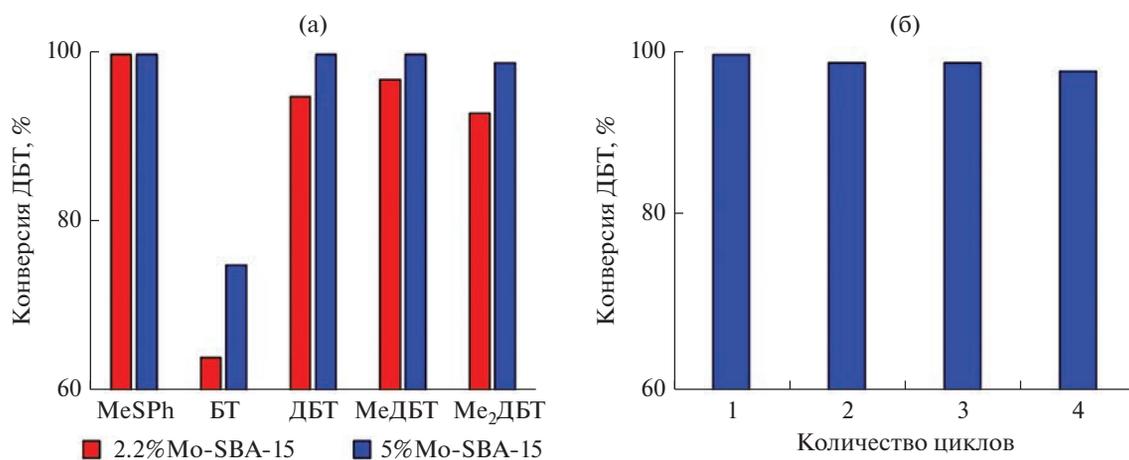
**Рис. 5.** Влияние количества пероксида водорода (а) и катализатора 5%Mo-SBA-15 (б) на конверсию ДБТ. Условия окисления:  $T = 60^\circ C$ , 0,5 мас. % катализатора, 20 мин (а);  $H_2O_2 : S = 6 : 1$ ,  $T = 80^\circ C$ , 5 мин (б).

что в присутствии молибдена скорость разложения пероксида водорода растет, и, как следствие, скорость окисления ДБТ снижается.

Из рис. 4б видно, что при повышении температуры от 40 до 60°C конверсия ДБТ резко увеличивается из-за возрастания скорости диффузии субстрата к активным центрам катализатора, что согласуется с литературными данными [35]. При 60°C за 30 мин катализаторы позволяют достичь 100%-ной конверсии ДБТ. При дальнейшем повышении температуры до 80°C реакция резко ускоряется, и за 10 мин в присутствии 0,5 мас. % катализатора 5%Mo-SBA-15 удается практически полностью окислить ДБТ. Важно отметить, что образец, полученный путем пропитки, проявляет

меньшую активность по сравнению с теми, что были синтезированы методом соконденсации, независимо от температуры реакции.

На рис. 5а показано, как количество пероксида водорода влияет на конверсию ДБТ в присутствии катализаторов с различным содержанием активной фазы. Наибольшей степени окисления ДБТ возможно достичь за 20 мин при 6-ти кратном избытке окислителя. При большем добавлении пероксида водорода конверсия ДБТ снижается, поскольку при таком количестве воды, которое содержится в 50%-ном растворе пероксида водорода, гидрофильный катализатор начинает слипаться, что препятствует дальнейшему протеканию реакции [35]. В отсутствие пероксида во-



**Рис. 6.** Конверсия сероорганических соединений различного строения в присутствии катализаторов 2.2%Mo-SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 (а); стабильность работы катализатора в реакции окисления ДБТ в течение нескольких циклов реакции–регенерации (б). Условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$  (а),  $T = 80^\circ\text{C}$ , 1 мас. % катализатора, 5 мин (а);  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ , 0.5 мас. % катализатора, 5 мин (б).

дорода наблюдается небольшая конверсия ДБТ, связанная с сорбцией дибензотиофена в порах катализатора. Методом газовой хроматографии также подтверждено, что в данных условиях, когда окислитель отсутствует, окисления ДБТ до оксида или сульфона не происходит.

Уменьшение количества катализатора приводит к снижению конверсии (рис. 5б), что может быть связано с недостатком пероксокомплексов, образующихся в окислительно-каталитической системе в течение 5 мин. При увеличении содержания катализатора до 1 мас. % конверсия ДБТ достигает 100% уже за 5 мин реакции. Это дает возможность сделать вывод о получении эффективного катализатора окислительного обессеривания.

Активность катализаторов 2.2%Mo-SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 изучена в процессе окисления модельных смесей, в состав которых входят сероорганические соединения различного строе-

ния: метилфенилсульфид (MeSPh), бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ), 4-метилдибензотиофен (MeDBT) и 4,6-диметилдибензотиофен (Me<sub>2</sub>DBT). Показано, что она падает в ряду MeSPh > ДБТ > MeDBT > Me<sub>2</sub>DBT > БТ (рис. 6а). Самая низкая конверсия была достигнута при окислении бензотиофена, в молекуле которого электронная плотность на атоме серы наименьшая [36], что является решающим фактором в окислении.

Известно, что сульфоны, образующиеся в процессе окисления, могут сорбироваться в порах катализатора [37]. С целью предотвращения дезактивации сульфонами катализатор 5%Mo-SBA-15 регенерировали путем отделения от реакционной смеси с последующим отжигом при  $550^\circ\text{C}$  для удаления сульфонов. В течение 4 циклов активность катализатора оставалась практически неизменной (рис. 6б).

В табл. 2 приведены сравнительные данные об активности различных катализаторов, содержа-

**Таблица 2.** Сравнение активности катализаторов в окислительном обессеривании модельной смеси на основе ДБТ

Катализатор	Окислитель	[O]/S (мольн.)	$T$ , °C	$m_{\text{кат}}$ (г)/ $V_{\text{мод.см.}}$ (мл)	$t$ , мин	Конверсия, %	Ссылки
Mo/MCM-41	$\text{H}_2\text{O}_2$	10 : 1	60	0.008	120	100	[20]
Mo/SAPO-11	$\text{H}_2\text{O}_2$	10 : 1	60	0.003	240	>99	[23]
Mo/MMS	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4^{\text{a}}$	3 : 1	103	0.025	62	98	[24]
Mo/SBA-15	$\text{H}_2\text{O}_2$	6 : 1	60	0.008	30	100	[30]
$\text{MoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-550}$	ТВНР <sup>б</sup>	3 : 1	80	0.007	60	100	[38]
Mo-SBA-15	$\text{H}_2\text{O}_2$	6 : 1	80	0.008	5	100	Настоящая работа

<sup>a</sup> C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> – пероксид циклогексана. <sup>б</sup> ТВНР – *трет*-бутилгидропероксид.

щих оксид молибдена, в окислительном обессеривании. Основным преимуществом катализатора, синтезированного в настоящей работе, является высокая скорость реакции в его присутствии. Уже за 5 мин окисления удается добиться 100%-ной конверсии ДБТ. Кроме того, его приготовление происходит в отсутствие стадии нанесения оксида металла на носитель, поскольку оксид молибдена вносится напрямую методом соконденсации в процессе синтеза SBA-15, что позволяет получать катализатор в одну стадию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые в окислении сернистых соединений были использованы молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15, полученные путем одностадийного синтеза методом соконденсации. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота доказано, что молибденсодержащие катализаторы, синтезированные путем совместной конденсации, не уступают по своим текстурным характеристикам материалам на основе SBA-15, приготовленным традиционным способом. Изучено влияние на конверсию дибензотиофена в реакции его окисления таких параметров, как способ получения катализатора, температура и время реакции, количество окислителя и катализатора. Выбраны оптимальные условия для полного превращения ДБТ в сульфон в присутствии синтезированного катализатора 5%Mo-SBA-15: 5 мин, 0.018 г катализатора (0.5 мас. %), мольное соотношение  $H_2O_2 : S = 6 : 1$ , 80°C. Показано, что наиболее активный катализатор 5%Mo-SBA-15 работает как минимум в течение 4 циклов без значительной потери активности.

### 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.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu W., Jiang W., Zhu W., Zhu W., L, H., Guo T. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 424. P. 261.
2. Ahmed G.S., Jarullah A.T., Al-tabbakh B.A. // J. Clean. Prod. 2020. V. 257. P. 120436.
3. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X., Y., G.J. // Taiw. Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 84.
4. Mjalli F.S., Ahmed O.U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., AlNashef I.M. // Rev. Chem. Eng. 2014. V. 30. № 4. P. 337.
5. Li X., Zhang J., Zhou F., Wang Y., Yuan X., Wang H. // Mol. Catal. 2018. V. 452. P. 93.
6. Gao Y., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J. // Fuel. 2018. V. 224. P. 261.
7. Акопян А.В., Григорьев Д.А., Поликарпова П.Д., Есева Е.А., Литвинова В.В., Анисимов А.В. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 582.
8. Zhang Y., Li G., Kong L., Lu H. // Fuel. 2018. V. 219. P. 103.
9. Liu W., Li T., Yu G., Wang J., Zhou Z., Ren Z. // Fuel. 2020 V. 265. P. 116967.
10. Ding J., Zhang Y., Wang R. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 19. P. 7363.
11. Брыжун А.А., Буряк А.К., Гантман М.Г., Зеликман В.М., Шилина М.И., Тарханова И.Г. // Кинетика и Катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 688.
12. Deng C., Wu P., Zhu L., He J., Tao D.J., Lu L., He M., Hua M., Li H., Zhu W. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 20. P. 100680.
13. Zhang M., Liao W., Wei Y., Wang C., Fu Y., Gao Y., Zhu L., Zhu W., Li H. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 2. P. 1085.
14. Piscopo C.G., Granadeiro C.M., Balula S.S., Bošković D. // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 19. P. 4721.
15. Rivoira L., Martínez M.L., Anunziata O., Beltramone A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. V. 254. P. 96.
16. Wang C., Chen Z., Yao X., Jiang W., Zhang M., Li H., Liu H., Zhu W., Li H. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 62. P. 39383.
17. Shen D., Dai Y., Han J., Gan L., Liu J., Long M. // Chem. Eng. J. 2018. V. 332. P. 563.
18. Du Q., Guo Y., Wu P., Liu H., Chen Y. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 275. P. 61.
19. Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 45. P. 20562.
20. Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 10. P. 10898.
21. Dizaji A.K., Mokhtarani B., Mortaheb H.R. // Fuel. 2019. V. 236. P. 717.
22. Zhang X. min, Zhang Z., Zhang B., Yang X., Chang X., Zhou Z., Wang D.H., Zhang M.H., Bu X.H. // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 256. P. 117804.
23. Yang G., Zhang X., Yang H., Long Y., Ma J. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 532. P. 92.
24. Qiu L., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Long Z., Wei S., Zhao K., Luo L. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 21. P. 17036.
25. Yang G., Han J., Liu Y., Qiu Z., Chen X. // Chin. J. Chem. Eng. 2020. V. 28. № 9. P. 2227.
26. Wang F., Xiao K., Shi L., Bing L., Han D., Wang G. // React. Chem. Eng. 2021. V. 6. № 2. P. 289.
27. Ribeiro S.O., Duarte B., de Castro B., Granadeiro C.M., Balula S.S. // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 7. P. 1196.

28. Pham X.N., Pham T.D., Nguyen B.M., Tran H.T., Pham D.T. // *J. Chem.* 2018. V. 2018. P. 841860.
29. Wang B., Dai B., Kang L., Zhu M. // *Fuel.* 2020. V. 265. P. 117029.
30. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 11. P. 14611.
31. Lin C., Tao K., Yu H., Hua D., Zhou S. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 11. P. 4010.
32. Melero J.A., Iglesias J., Arsuaga J.M., Sainz-pardo J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 331. P. 84.
33. Anirudhan T.S., Varghese S., Manjusha V. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 192. P. 950.
34. Eseva E.A., Lukashov M.O., Cherednichenko K.A., Levin I.S., Akopyan A.V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 39. P. 14154.
35. Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 41. P. 26932.
36. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonnier C. // *Catalysts.* 2018. V. 8. № 9. P. 344.
37. Estephane G., Lancelot C., Blanchard P., Toufaily J., Hamiye T., Lamonnier C. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 25. P. 13714.
38. Chen K., Zhang X.M., Yang X.F., Jiao M.G., Zhou Z., Zhang M.H., Wang D.H., Bu X.H. // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 238. P. 263.

## New Molybdenum-Containing Mesoporous Catalysts for Fast Oxidation of Sulfur-Containing Substrates

O. O. Gul<sup>1</sup>, \*, P. D. Polikarpova<sup>1</sup>, \*\*, A. V. Akopyan<sup>1</sup>, and A. V. Anisimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis, Faculty of Chemistry, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: lesi00gul@gmail.com

\*\*e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

The possibility of using molybdenum-containing catalysts based on SBA-15 synthesized in one stage by the co-condensation method were used in the process of oxidation of various organosulfur compounds for the first time. The composition and structure of the obtained materials are reliably confirmed by a set of modern physicochemical methods: low-temperature nitrogen adsorption/desorption, XRD, TEM, IR spectroscopy. The effect of the amount of the active phase and influence of the conditions of the process on the oxidation of a model mixture of dibenzothiophene was investigated. It was shown that obtained catalyst continues to retain its activity at least during 4 cycles without significant loss of activity. The synthesized catalyst containing 5 wt % of molybdenum makes it possible to achieve 100% conversion of dibenzothiophene in 5 minutes under the following conditions: 0.5 wt % 5%Mo-SBA-15, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S = 6 : 1 (mol.), T = 80°C.

**Keywords:** Oxidative desulfurization, DBT, oxidation of sulfur compounds, co-condensation method, SBA-15