



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИИ
КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

ОҢАЛОВА МАДИНА ЕРКІНҚЫЗЫ

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

**«ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ
ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ»**

5B072100– «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»

АЛМАТЫ 2020

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА**



**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

«Допущена к защите»
Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор
Елигбаева Г.Ж.
«___» _____ 2020г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ
ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ»

5B072100 – «Химическая технология органических веществ»

Выполнила

Оңалова.М.Е.

Научный руководитель
доктор химических наук,
доцент, профессор

Рафикова.Х.С.

АЛМАТЫ 2020

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс 30 беттен, 3 бөлімнен, 16 суреттен, 1 кестеден және 20 әдеби деректен тұрады.

Түйінді сөздер: иондық сұйықтықтар, күкіртсіздендіру, моделдік отын.

Жұмыс мақсаты. Көмірсутектерді күкіртсіздендіру үшін платина тобындағы металдар мен фосфоры бар иондық сұйықтықтардың кешендеріне негізделген тиімді каталитикалық жүйелерді синтездеу және дамыту.

Зерттеу нысандары - иондық сұйықтықтарға негізделген металл комплексті катализаторлар.

Жұмыстың өзектілігі - көмірсутектерді селективті күкіртсіздендіру үшін металды күрделі сұйықтықтарды қолдану. Құрамында күкірт бар улы қосылыстарды алу тиімділігі гетерогенді жүйелердің субстратты да, реакция өнімдерін де адсорбциялау қабілетіне байланысты. Мұндай композициялар бір мезгілде катализатор және адсорбент ретінде әрекет етеді, қол жетімді жағдайларда отыннан 99% -ке дейін күкіртті қосылыстарды отыннан кетіре алады.

Мақсатқа жету тәсілі - металдың күрделі катализаторларын қолдану $[\text{Ru}((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ модельді сұйық отынды күкіртсіздендіру үшін иондық сұйықтықтарға негізделген.

Қойылған мақсатқа келесі міндеттерді *шешу арқылы қол жеткізіледі:* $[\text{Ru}((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ иондық сұйықтығына негізделген рутений комплекстерін (II) синтездеу және модельге байланысты олардың алу қабілетін зерттеу сұйық отын, реакция уақыты мен температураның күкіртті кетіруге әсерін зерттеу.

Жұмыстың нәтижелері модельдік сұйық отынды тазарту дәрежесінің жоғарылауы болып табылады, ал экстрагент (II) органосульфур қосылыстарына қатысты белсенділікті 20-30 циклға дейін төмендетпей және қосымша 10-15 циклмен жұмыс істей алады. регенерациядан кейінгі циклдер.

Ұлттық және халықаралық ауқымдағы маңызы. Мұнайхимия саласындағы жасыл технологиялардың дамуы Қазақстан Республикасы үшін де, әлем үшін де маңызды әлеуметтік және технологиялық маңызға ие. Бұл жұмыста Қазақстан Республикасы үшін Еуро-5 стандарттарына сәйкес келетін күкіртті қосылыстардың құрамы төмен мотор отындарын өндірудің маңызды технологиясы жасалады. Ионды сұйықтықтарға негізделген металл комплексті катализаторларды қолдану арқылы дезульфикациялаудың дәстүрлі әдістерінің үйлесуі қазіргі заманғы экологиялық талаптарға жауап беретін мотор отындарын шығарудың қауіпсіз және экологиялық таза технологияларын жасауға мүмкіндік береді. Алынған нәтижелер халықаралық деңгейде сұранысқа ие болуы мүмкін. Осы жобаны іске асыру Қазақстан Республикасы ғылымының жасыл химия мен технологияны дамытуға қосқан үлесін ерекше атап өтеді.

РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из 30 страниц, 3 частей, 16 рисунков, 1 таблицы и 20 использованных источников.

Ключевые слова: ионная жидкость, десульфуризация, модельное топливо.

Цель работы. Синтез и разработка эффективных каталитических систем на основе комплексов металлов платиновой группы и фосфорсодержащих ионных жидкостей для десульфуризации углеводородов.

Объектами исследования являются металлокомплексные катализаторы на основе ионных жидкостей.

Актуальность работы состоит в применении металлокомплексных ИЖ для селективной десульфуризации углеводородов. Эффективность удаления серосодержащих токсичных соединений обусловлена способностью гетерогенных систем адсорбировать и субстраты, и продукты реакции. Такие композиции, действующие как катализатор и адсорбент одновременно, могут удалять из топлива до 99% серосодержащих соединений в одну стадию в доступных условиях.

Способ достижения цели – использование металлокомплексных катализаторов $[\text{Ru}((\text{C}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ на основе ионных жидкостей для десульфуризации модельного жидкого топлива.

Поставленная цель достигается решением *следующих задач:* синтез комплексов рутения (II), основанных на ионной жидкости $[\text{Ru}((\text{C}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ и изучение их экстрактивной способности в отношении модельного жидкого топлива, изучение влияния времени и температуры реакции на удаление серы.

Результаты работы - повышение степени очистки модельного жидкого топлива, причем экстрагент (ИЖ) способен работать без снижения активности по отношению к сераорганическим соединениям до 20-30 циклов, и еще дополнительно 10-15 циклов после регенерации.

Значимость в национальном и международном масштабе. Разработка зеленых технологий в области нефтехимии имеет важное социальное и технологическое значение как для Республики Казахстан, так и в мире. В данной работе будет разработана важная для Республики Казахстан технология получения моторных топлив с низким содержанием соединений серы, удовлетворяющая стандартам Евро-5. Сочетание традиционных методов десульфуризации с использованием металлокомплексных катализаторов на основе ионных жидкостей позволит разработать более безопасные и экологически чистые технологии получения моторных топлив, отвечающих современным экологическим требованиям. Полученные результаты могут иметь спрос в международном масштабе. Реализация данного Проекта подчеркнет вклад науки Республики Казахстан в развитие зеленой химии и технологии.

ABSTRACT

The work consists of 30 pages, 3 parts, 16 figures, 1 table and 20 sources.

Key words: ionic liquid, desulfurization, model liquid fuel.

Purpose of work. Synthesis and development of effective catalytic systems based on platinum group metal complexes and phosphorus-containing ion liquids for hydrocarbon desulphurization.

The objects of research are metal complex catalysts based on ionic liquids.

Relevance of the work consists in the application of metal-complex liquids for selective desulphurization of hydrocarbons. The effectiveness of removal of sulfur-containing toxic compounds is due to the ability of heterogeneous systems to adsorb both substrates and reaction products. Such compositions, acting as a catalyst and adsorbent simultaneously, can remove up to 99% of sulphur-containing compounds from fuel in one stage under available conditions.

The way to achieve the goal is to use metal complex catalysts $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-benzene})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ based on ionic liquids for desulphurization of the model liquid fuel.

The set goal is achieved by solving *the following problems*: synthesis of ruthenium complexes (II) based on $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-benzene})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ion liquid and study of their extractive ability in relation to the model liquid fuel, study of the influence of reaction time and temperature on sulfur removal.

The results of the work are the increase of the degree of purification of the model liquid fuel, and the extractant (IL) is able to work without reducing the activity in relation to organosulfur compounds up to 20-30 cycles, and additionally 10-15 cycles after regeneration.

Importance on the national and international scale. Development of green technologies in the field of petrochemistry has an important social and technological significance both for the Republic of Kazakhstan and in the world. In this work, an important technology for the Republic of Kazakhstan will be developed to produce motor fuels with a low content of sulfur compounds that meet Euro-5 standards. The combination of traditional methods of desulphurization with the use of metal complex catalysts based on ionic liquids will make it possible to develop safer and more environmentally friendly technologies for producing motor fuels that meet modern environmental requirements. The results obtained may be in demand on an international scale. Implementation of this Project will emphasize the contribution of science of the Republic of Kazakhstan to the development of green chemistry and technology.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	8
1.1 Ионные жидкости	8
1.2 Синтез ионных жидкостей	12
1.3 Ионные жидкости, как основы катализаторов	13
1.4 Области применения катализаторов	14
2 Экспериментальная часть	17
2.1 Материалы	17
2.2 Практическая часть и анализ экспериментальных результатов	17
2.2.1 Синтез хлорангидрида 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил)пропан-2-ола [C ₇ H ₁₅ N ₂ OCl]Cl	17
2.2.2 Синтез ионной жидкости - хлорида 1-(3-хлор-2-(дициклогексилфосфанилокси)пропил)-3-метил-1H-имидазол-3-ия [(C ₁₂ H ₂₁ NO)-C ₇ H ₁₄ N ₂ Cl]Cl	18
2.2.3 Синтез комплексов рутения (II), основанных на ионной жидкости [Ru((C ₁₂ H ₂₁ NO)-C ₇ H ₁₄ N ₂ Cl)(η ⁶ -бензол)Cl ₂]Cl	19
2.2.4 Приготовление модельного топлива	19
2.2.5 Эксперименты по десульфуризации	20
2.2.6 Исследование, полученных ИЖ и ИЖКТ методом ИК-спектроскопии	20
2.2.7 Определение снижения процентного содержания серы в модельном топливе на ЭДРФ-анализаторе X-Calibur	22
3 Результаты и обсуждения	24
3.1 Характеристика [Ru((C ₁₂ H ₂₁ NO)-C ₇ H ₁₄ N ₂ Cl)(η ⁶ -бензол)Cl ₂]Cl на ИК-спектроскопии	24
3.2 Влияние времени реакции на S-удаление	25
3.3 Влияние температуры реакции на S-удаление	26
3.4 Результаты обессеривания модельного топлива на ЭДРФ-анализаторе X-Calibur	27
Заключение	28
Список использованной литературы	29

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день акценты в нефтяной отрасли смещаются в сторону добычи и переработки тяжелого, высоковязкого, низкозастывающего сернистого нефтяного сырья и нефтяных остатков. В этой связи особое внимание уделяется технологиям, позволяющим вовлекать такие углеводородные системы в переработку. Наиболее широко распространены каталитические процессы углубленной переработки нефти. Основным процессом очистки углеводородных смесей от примесей серы является гидроочистка на твердофазных катализаторах. Этот метод обеспечивает практически полное удаление меркаптанов, сульфидов и дисульфидов из жидких углеводородов. Главные недостатки этого процесса – повышенная чувствительность катализаторов к металлам и гетероатомным соединениям нефтей, большой расход водорода, высокое давление и высокое остаточное содержание тиофенов. Поэтому для каталитических установок малой и средней мощности рассматриваемая технология является нерентабельной, что служит одной из причин для развития альтернативных подходов к очистке углеводородного сырья [1].

Известны методы, основанные на обработке углеводородного сырья жидкими экстрагентами. Такие процессы характеризуются рядом преимуществ, связанных с простотой аппаратурно-технологического оформления, отсутствием в необходимости использования катализаторов, адсорбентов и водорода, проведением процесса при невысоких температурах и давлениях, что позволяет избежать образования углеродистых отложений и существенного изменения углеводородного состава исходного сырья. Процессы проводят в мягких условиях, поэтому не меняется химическая структура компонентов нефтяных систем. Однако существенными недостатками данных методов являются большие объемы отработанных экстрагентов, процессы их регенерации [1].

Эффективность десульфуризации зависит от выбора растворителя, химической активности удаляемых компонентов и других факторов, включающих экологические аспекты и токсикологические ограничения. В тоже время происходит стремительное развитие научных исследований и технологических разработок в области «зеленой химии». Одним из важных направлений «зеленой химии» является замена традиционных растворителей. Перспективным представляется использование ионных жидкостей (ИЖ), так как эти соединения не горючи, термически устойчивы, обладают низким давлением паров и низкой токсичностью, а также могут быть использованы повторно. С появлением ионных жидкостей (ИЖ) – низкотемпературных расплавов солей, как правило, образованных органическими катионами и неорганическими анионами, появилась надежда, что их использование поможет улучшить некоторые каталитические процессы и создать принципиально новые технологии, отвечающие современным тенденциям «зеленой химии». Этот

новый класс растворителей и каталитических сред обратил на себя внимание в середине 1980-х годов [2].

Ионные жидкости (ИЖ) обладают рядом преимуществ по сравнению с известными катализаторами. Достоинство таких систем — сочетание их уникальных свойств - химическая и термическая стабильность, способность к экстракции комплексов металлов и полярных субстратов, продуктов реакции и развитой поверхности минеральных или полимерных носителей. Создание тонких слоев на носителе приводит к уменьшению расхода ионной жидкости в отличие от двухфазных систем, кроме того упрощает процедуру выделения катализатора из реакционной массы [2].

Одним из актуальных на сегодняшний день направлений является применение металлокомплексных ИЖ для селективной десульфуризации углеводородов. Эффективность удаления серосодержащих токсичных соединений обусловлена способностью гетерогенных систем адсорбировать и субстраты, и продукты реакции. Такие композиции, действующие как катализатор и адсорбент одновременно, могут удалять из топлива до 99% серосодержащих соединений в одну стадию в доступных условиях [2].

1 Литературный обзор

1.1 Ионные жидкости

Ионные жидкости (ИЖ) по сути своей являются органическими солями, температура плавления которых ниже некоторой условной величины обычной принимаемой за 100°C. Первый пример синтеза ионной жидкости относится к работам российского ученого Пауля Вальдена (Walden, 1914 год) и связан с получением $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ - нитрата этиламмония. Реакцией нейтрализации концентрированной азотной кислоты и водного раствора этиламина была получена низкотемпературная ионная жидкость с температурой плавления 12°C. С тех пор число возможных структур ионных жидкостей и вариация их свойства возросли во много раз. В принципе, их количество определяется возможным сочетанием подходящих органических катионов и неорганических, органических или металлокомплексных анионов. Методы синтеза ИЖ становятся все более разнообразными, в результате чего получают комплексные (сложные) соединения [3].

Катион ИЖ обычно представляет собой органическую частицу низкой симметрии. Большинство ИЖ, которые к настоящему времени описаны, основаны на полностью замещенных катионах солей аммония, сульфония, фосфония, имидазолия, пиридиния, пирролидиния, тиазолия, оксазолия, пиразолия. Исследования в основном касались ИЖ, существующих при комнатной температуре и состоящих из асимметричных катионов солей диалкилимидазолия, связанных с различными анионами. Через модификацию катиона можно менять свойства жидкости, а именно температуру плавления и диапазон существования жидкой (метастабильный расплав) фазы, вязкость, смешиваемость с растворителями. В зависимости от катиона ИЖ можно разделить на 6 групп: пятичленные гетероциклические катионы; шестичленные ароматические гетероциклические катионы; катионы аммония, фосфония и сульфония; функционализированные катионы имидазола и хиральные катионы. Ниже дается краткий обзор этих групп ИЖ-катионов [3,4]:

Пятичленные гетероциклические катионы

На рисунке 1 показаны некоторые пятичленные катионы (имидазолиум, пиразолиум, триазолиум, тиазолиум и оксазолиум). В то время как галогенидные соли обычно находятся в твердом состоянии при комнатной температуре, существует много анионов, которые понижают температуру плавления солей ниже комнатной. Обычно полагают, что несимметричные N,N'-алкилимидазолевые катионы дают соли с наименьшей температурой плавления, однако дибутил-, диоктил-, динонил- и дидецилимидазолиум гексафторфосфаты также находятся в жидком состоянии при комнатной температуре. Катионы 1-бутил-3-метил- и 1-этил-3-метилимидазолия являются, вероятно, самыми исследуемыми структурами данного класса. Немного обособленно стоят представители N,N'-диалкилпирролидиниума [4].

Аналогично, галогенидные соли триазолиума находятся в твердом состоянии при комнатной температуре, но метатезис (замена) аниона такими

группами, как бис(трифторметансульфонил)амид, трифлат или тетрафторборат, понижает температуру плавления до комнатной и ниже.



Рисунок 1 - Примеры пятичленных гетероциклических катионов

Шестичленные ароматические гетероциклические катионы [4]

Примером гетероциклических ИЖ, существующих при комнатной температуре, являются пиридиновые ИЖ. Такие соединения были известны давно, но они вызывали меньший интерес, чем группа имидазолов. Это, вероятно, связано с их ограниченной стабильностью в присутствии нуклеофилов и токсичностью пиридина. На рисунке 2 показаны некоторые ароматические катионы, которые были исследованы в качестве ИЖ, такие как катионы пиридиниума, виологеноподобные (4,4'-бипиридиниум), бензотриазолиума и изохинолиниума. В последнее время интерес вызывают ИЖ семейства виологенов. Хотя большинство виологенов обычно представляет собой твердые вещества с очень высокой температурой плавления, но их модификация приводит к понижению Тпл, хотя и не доходящей до комнатной температуры. Было найдено, что ИЖ на основе бензотриазолина являются хорошими растворителями для ароматических соединений.

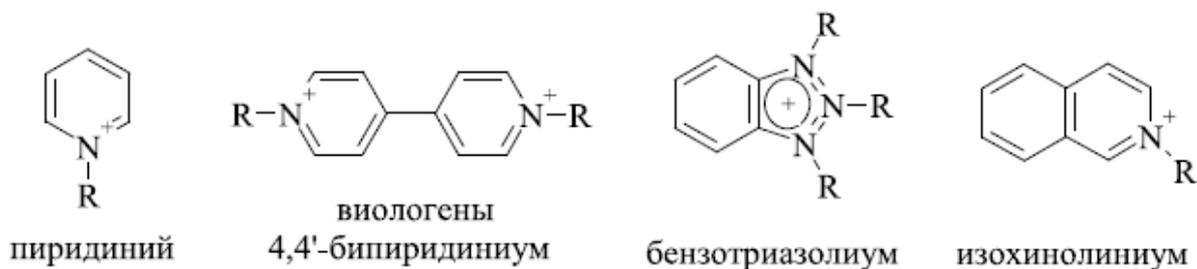


Рисунок 2 - Примеры шестичленных ароматических гетероциклических катионов

в) Ионные жидкости на основе солей аммония, фосфония и сульфония.

Четвертичные и третичные соли известны уже достаточно давно. Некоторые их катионы показаны на рисунке 3. Ранние исследования на предмет использования их в качестве низкотемпературных ИЖ показали, что требуются более длинные алкильные фрагменты для достижения температур плавления ниже 100⁰С. Для тетраалкиламмониевых солей это обычно достигается алкилированием исходного амина. Для получения низких температур плавления зачастую необходимы по крайней мере две или три различные алкильные группы. Последнее достигается алкилированием в несколько этапов. Стоит отметить, что низкотемпературные ионные жидкости (room temperature ionic liquids – RTIL) на основе фосфония известны и находят всё большее применение в органическом синтезе и других областях. В качестве примера можно привести гидросульфат тетрабутилфосфония с T_{пл} = 122–124⁰С. В то же время гидросульфат трибутилдецилфосфониевого – это жидкость при комнатной температуре. Вязкость фосфониевых ИЖ обычно несколько выше, чем у аммониевых, но быстро уменьшается с повышением температуры. Также у фосфониевых солей, как правило, более высокая термостабильность, чем у аммониевых. Фосфониевые соли обычно получают алкилированием исходного фосфина [5].

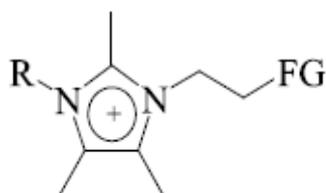


Рисунок 3 - Аммониевый, фосфониевый и сульфониевый катионы

Для более крупных фосфониевых катионов это достаточно просто осуществить, но способность более легких алкилфосфинов к самовоспламенению затрудняет этот процесс. Одним из наименее исследованных классов ИЖ являются соли три-алкилсульфония. Предполагается, что температура плавления и плотность должны понижаться с увеличением размера катиона. Однако вязкость достигает минимума у триэтиловой соли, а затем значительно увеличивается у трибутилового соединения [6].

Функционализированные катионы имидазолия

Последние успехи в области ИЖ позволили синтезировать функционализированные ИЖ (рисунок 4), в которых функциональная группа присоединяется к катиону или аниону ИЖ ковалентной связью [7].



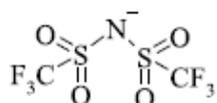
FG = -OH, -NH₂, -SH, -SO₃OH, -CONH₂,

Рисунок 4 - Схематическое изображение имидазольных катионов с функциональной группой.

Анионы, которые образуют низкотемпературные ИЖ, обычно представляют собой слабоосновные неорганические или органические соединения, имеющие диффузный или защищенный отрицательный заряд [7].

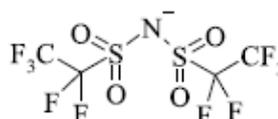
По аниону ИЖ делятся на 6 групп:

1. ИЖ на основе AlCl₃ и органические соли;
2. ИЖ на основе анионов типа PF₆⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻;
3. ИЖ на основе анионов: представлены на рисунке 5;



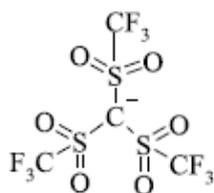
(a)

бис(трифторметансульфонил)амид



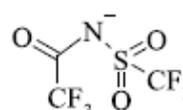
(b)

бис(пентафторэтилсульфонил)амид



(c)

трис(трифторметансульфонил)метанид

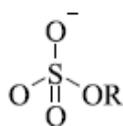


(d)

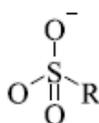
2,2,2-трифторо-N-(трифторметансульфонил)ацетамид

Рисунок 5 - Амид и метанид анионы

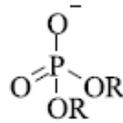
4. ИЖ на основе алкилсульфата, алкилсульфоната, алкилфосфата, алкилфосфината и алкилфосфоната (рисунок 6) [6,7] ;



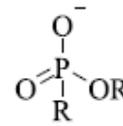
алкилсульфат



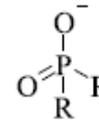
алкилсульфонат



алкилфосфат



алкилфосфонат



алкилфосфинат

Рисунок 6 - Фосфат, фосфонат, фосфинат, сульфат, сульфонат анионы

5. ИЖ на основе мезилата, тозилата ($\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$, трифторацетата (CF_3COO^-), ацетата (CH_3COO^-), тиоцианата SCN , трифлата (CF_3SO_3^-) и дицианамиды $[(\text{N}(\text{CN})_2)^-]$;

6. ИЖ на основе таких анионов, как бораты и карбораны (рисунок 7) [7].

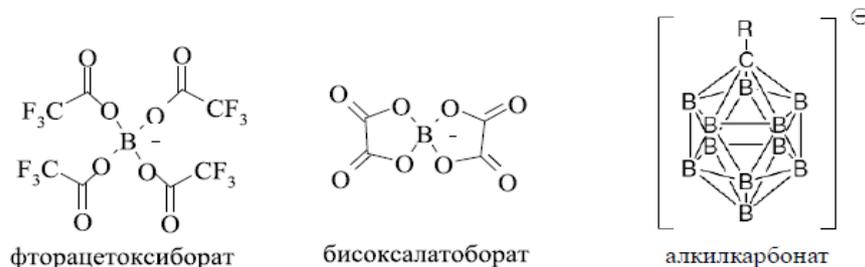


Рисунок 7 - Борат и боран-анионы

1.2 Синтез ионных жидкостей

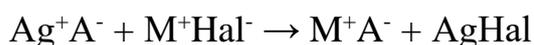
Первой стадией синтеза ИЖ всегда является кватернизация, когда исходный амин алкилируют, используя при этом алкилгалогениды или алкилсульфаты, и таким образом получают ионную жидкость. Реакция кватернизации проста в исполнении: смесь алкилгалогенида и амина в растворителе (этилацетат, толуол и др.) нагревают в атмосфере инертного газа, при этом температуру процесса и время реакции определяет реакционная способность алкилирующего агента. Кроме того, она зависит и от природы галогенида, например, йодиды более активны, чем бромиды и хлориды [8].

1. Реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла:



Далее анион в полученной ИЖ может быть легко заменен другим анионом посредством следующих превращений:

2. Реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион A^- , и галогенпроизводным с необходимым катионом M^+ :



3. Реакцией ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

Другим практически важным направлением синтеза ИЖ является их приготовление непосредственно в реакторе. В этом случае соответствующий N-алкилгалогенид и галогенид металла смешиваются в реакторе, и ИЖ образуется именно перед запуском химического процесса или каталитической реакции. В основном ИЖ готовят на основе смеси хлорида алюминия с органическими хлоридами. В результате смешения двух твердых веществ происходит

экзотермическая реакция, и образуются эвтектические смеси с температурами плавления вплоть до -90°C . Это, как правило, прозрачная бесцветная или желто-коричневая жидкость (цвет обусловлен наличием примесей и локальными перегревами реакционной массы в процессе приготовления ИЖ) [8].

Устойчивость ИЖ к высоким температурам, что существенно для высокотемпературных каталитических процессов, определяется прочностью связи углерод-гетероатом и стабильностью образовавшихся ионов. Так, имидазольные ИЖ разлагаются при температуре выше 200°C , а фосфониевые – выше 300°C . Природа аниона оказывает существенное влияние на стабильность ИЖ: чем больше его нуклеофильность, тем легче он подвергается ретро-кватернизации и тем менее стабильна ИЖ при повышенных температурах.

Области применения ИЖ в лабораторной практике весьма разнообразны: это – рефрактометрия, где ИЖ используют в качестве иммерсионных сред, электрохимические методы анализа и создание сенсорных устройств, в том числе и биосенсоров, поскольку некоторые ИЖ способны увеличивать каталитическую активность ферментов. Кроме того, их используют при синтезе полимеров и в устройствах, где ИЖ играют роль компонентов электролитов в литиевых и солнечных батареях, конденсаторах.

Между тем, наиболее перспективным направлением практического применения ИЖ, несомненно, является гомогенный и гетерогенный катализ, как неоднократно отмечено в целом ряде обзорных работ, опубликованных в последние несколько лет и касающихся применения ИЖ в катализе [9].

Использование гомогенного катализатора затрудняет извлечение для вторичного использования, что приводит к большим затратам при высокой стоимости катализатора. Также в продуктах остаются некоторые количества гомогенного катализатора, которые могут отрицательно влиять на их качество, например, увеличивать склонность к самоокислению при хранении.

Целесообразным становится применение гетерогенных катализаторов при проведении различных процессов, поскольку они легко отделяются от реакционной массы и создаются под конкретную реакцию. Особое внимание уделено созданию гетерогенных катализаторов с нанесенным слоем ИЖ, ввиду их универсальности, эффективности и стабильности [9].

1.3 Ионные жидкости, как основы катализаторов

В ряде случаев ИЖ играет роль не только растворителя, но и, собственно, катализатора, если её анион содержит в своем составе металл, например, хлорид меди CuCl . Новое направление эксплуатации ИЖ – создание гетерогенных катализаторов путем адсорбции или ковалентной иммобилизации ИЖ на пористых носителях с последующим введением в слой ионной жидкости активного компонента – соли или комплекса переходного металла, которые далее могут быть восстановлены до металла.[10]

В основном подобные каталитические материалы сходны по своим свойствам с молекулярными катализаторами, где активные центры строго однородны. Ввиду этого фактора в значительной степени обеспечивается высокая селективность гетерогенно-каталитических процессов с использованием активных материалов на основе нанесенных ИЖ. При разработке катализаторов, кроме свойств самой наносимой ИЖ, вторым ключевым фактором, определяющим эффективность конечного материала, являются текстурные характеристики носителя: размер и морфология его частиц, удельная поверхность, средний диаметр, распределение пор по размерам и т.д [10].

Для иммобилизации ИЖ прогрессивно используются катализаторы на основе аморфного силиката с диаметром пор до 10 нм. Причина интереса к этим носителям вполне понятна: это их высокоразвитая поверхность в сочетании с большим объемом пор и возможностью химического модифицирования их поверхности. Синтез таких систем ориентирован на методы ковалентного связывания ИЖ с силикатным носителем за счет взаимодействия с его поверхностными ОН-группами, а также простого нанесения ИЖ методом пропитки. Модифицирование поверхности мезопористого силиката возможно провести непосредственно в процессе получения. Вместе с тем, преимущество данного носителя заключается в наибольшей стабильности и возможности реализации нескольких циклов без заметной потери активности и селективности. Выбор того или иного носителя определяется конкретными задачами и условиями реакции, в которых будет участвовать катализатор [10,11].

1.4 Области применения катализаторов

Каталитические системы, полученные в соответствии с приведенным выше описанием, применяются для проведения разнообразных органических реакций, таких как алкилирование, ацилирование или карбонилирование, например, ароматических веществ или олефинов; присоединение; элиминирование; нуклеофильное замещение; окисление или фторирование; как разделяющие агенты в процессах экстракции, ректификации, абсорбции.

Эксплуатация катализаторов проводится с целями: улучшения выделения продуктов и отделения катализатора от реакционной смеси, увеличения селективности за счет эффекта пор носителя и облегчения регенерации или повторного использования катализатора [11].

В настоящее время опубликовано относительно большое количество данных, демонстрирующих значительные преимущества гетерогенных систем. Для их приготовления рекомендуются носители Al_2O_3 , SiO_2 , микропористые полимеры, носители на основе углей, глины, мезопористые материалы. Актуальны такие системы в процессах нефтехимии, органического и тонкого органического синтеза. Интересными для промышленности представляются реакции димеризации, алкилирования, гидроформилирования, олигомеризации

олефинов. Стремительное развитие этой области катализа требует как увеличения числа используемых ИЖ, так и расширения областей их применения. В частности, активация насыщенных циклических и алифатических углеводородов в реакциях скелетной изомеризации, диспропорционировании представляется перспективной областью их использования [11].

Процессы Фриделя-Крафтса и связанная с ними химия карбокатионов являются основой для изучения возможностей использования ИЖ. Типичным примером ацилирования по Фриделю-Крафтсу стало ацилирование алкилароматических углеводородов и ферроцена. Эти реакции чрезвычайно важны, поскольку катализаторы на основе ИЖ открывают уникальные способы, т.к. твердые кислотные катализаторы (цеолиты и твердые суперкислоты) не могут эффективно катализировать реакции этого типа из-за сильной адсорбции образующихся продуктов, протекания побочных реакций и дезактивации катализатора [11].

Алкилирование по Фриделю-Крафтсу – еще одна перспективная область применения ИЖ. Превалирующее количество публикаций посвящено использованию этих катализаторов в алкилировании изобутана бутенами с образованием изооктана или бензиновых фракций. Однако, помимо этого, ИЖ 1-н-бутид-3-метилимидазолий хлорид – $AlCl_3$ использовалась как катализатор алкилирования изобутана бутенами. В результате протекания реакции были получены 2,2,4-триметилпентан и диметилгексаны. В последующем активное внедрение представленных каталитических систем позволит получать данные ведущие продукты нефтяного производства в промышленном масштабе.

Другим примером алкилирования в присутствии таких катализаторов может служить С-алкилирование фенола трет-бутанолом в $BMIM-PF_6$. Основным продуктом реакции является 2,4-ди-трет-бутилфенол, образующийся с выходом около 90% и селективностью выше 99%. 2,4-ди- трет-бутилфенол является ключевым промежуточным продуктом в получении антиоксидантов (в том числе фосфитных) и УФ-стабилизаторов, используется в производстве фармацевтических препаратов и компонентов парфюмерных композиций [12].

Синтезы сложных эфиров аминокислот проводятся под действием катализаторов с ИЖ. При использовании N-этил-пиридиний трифторацетата процесс этерификации аминокислот протекает с высокими конверсиями. Полученные в результате продукты имеют важное значение как интермедиаты в химической и фармацевтической промышленности. ИЖ могут дать новый импульс в разработке востребованных катализаторов для димеризации α -олефинов, их олигомеризации, полимеризации и сополимеризации. В настоящее время только олигомеризация олефинов (бутенов) рассматривается как промышленный процесс (Difasol process). Основываясь на результатах исследований, ИЖ может использоваться повторно в качестве катализатора до 30 раз без регенерации и дополнительной активности, что делает процесс экономически выгодным и интересным для реализации его аналогов [13].

Принципиальным является переход от двухфазной системы к гетерогенным катализаторам на основе нанесенной ИЖ триметиламмоний гидрохлорид – AlCl_3 (1:2) на различные носители: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и смесь 40% AlCl_3 + 60% Al_2O_3 . Синтезированные катализаторы были протестированы в превращениях н-гептана и 2-метилгексана в проточном реакторе, реакция проводилась в потоке аргона при атмосферном давлении. Для повышения активности и селективности процесса вводились некоторые активирующие добавки к сырью: 1-хлорпропан, метилциклопентан, адамантан. В результате, при изомеризации 2-метилгексана в присутствии ИЖ триметиламмоний гидрохлорид – AlCl_3 (1:2), нанесенной на фторированный оксид алюминия конверсия составила 60-70% при селективности образования изогептанов 70-80%, отношения дизамещенных к монозамещенным достигает 1,01, что в 3 раза больше, чем на типичных гетерогенных катализаторах (~0,3). Благодаря особенностям свойств ИЖ, каталитические системы на их основе не требуют наличия дорогостоящих благородных металлов и, впоследствии, полностью вытеснят ранее применявшиеся катализаторы [13].

В реакциях конденсации по Хеку, Стилле, Негиши, Сузуки, Мукаями идет активное внедрение представленных каталитических систем. В частности, это осуществляется в реакции Дильса-Альдера с образованием С-С-связей, поскольку увеличивается региоселективность циклоконденсации с образованием желаемого эндо- или экзо-аддукта. В качестве примера проведена реакция метилакрилата с циклопентадиеном, обнаружен эндо-аддукт (97%). Общими преимуществами стоит отметить: увеличение активности (10-50%) и сокращение времени реакции, допускается возможность рециклизации, осуществляется высокий выход продуктов.

Ионно-жидкостные катализаторы изучены на предмет удаления сераорганических соединений. В особенности проанализировано устранение тиофенов либо путем экстракции, за счет гораздо более высокой их растворимости в ИЖ, чем в алифатических углеводородах, либо путем каталитических превращений сернистых соединений в более тяжелые продукты (реакции окисления, конденсации, полимеризации и т.д.).

Стремительное развитие получило окисление сернистых соединений на ИЖ-катализаторах, вследствие эффективности, простоты оборудования и мягких условий процесса, также возможность использования преобразованных сернистых соединений в качестве сырья [13].

Таким образом, уникальные физико-химические свойства ИЖ позволяют совершенствовать новые технологии, а также модифицировать существующие. Целесообразным представляется использование ИЖ на носителе в связи с более продолжительной жизнеспособностью катализатора и уменьшением загрязнения продукта. Меняя их свойства и составляющие (катионы и анионы) в соответствии с необходимыми условиями, появляется возможность внедрения таких результативных каталитических систем в различные области химии, биологии, биотехнологии и т.д.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы

Все химические вещества, используемые для синтеза ИЖКТ, были приобретены у Aldrich Chemicals Co. и использовались в исходном виде. Соляная кислота (HCl) была приобретена у компании Merck.

Все реакции проводили в инертной атмосфере с использованием обычной стеклянной посуды – сосуда Шленка. Растворители сушили с использованием установленных процедур и перегоняли в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. PCu_2Cl , эпихлоргидрин и 1-метилимидазол приобрели у компании Fluka и использовались в том виде, в котором они были получены.

Исходные материалы $[\text{Ru}(\eta^6\text{-бензол})(\mu\text{Cl})\text{Cl}]$ были получены в соответствии с методиками литературы.

Анализ полученных образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии. ИК-Фурье спектры регистрировали на таблетке KBr на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer 1600(США).

Модельное топливо готовили растворением содержащего S-соединения (тиофен, бензотиофен и дибензотиофен) в n-октане.

2.2 Практическая часть и анализ экспериментальных результатов

2.2.1 Синтез хлорангида 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил)пропан-2-ола $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}]\text{Cl}$

К перемешиваемому раствору 1-метилимидазола (20,733 г, 250 ммоль) в этаноле (40мл) при комнатной температуре осторожно добавляли концентрированную соляную кислоту (20,95мл, 255 ммоль). После добавления кислоты реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и эпихлоргидрин (24,057 г, 260 ммоль) добавляли по каплям перемешивая при поддержании температуры при 25°C. Затем реакционный сосуд герметизировали и перемешивали при комнатной температуре в течение 24-48 часов. Растворитель удаляли под пониженное давление при нагревании при 70°C с последующим нагреванием в высоком вакууме до жидкости, которая стала более вязкой при обширной сушке, который был перекристаллизованный из этилацетата при 0°C.



Рисунок 8 - Синтез хлорангирида 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил)пропан-2-ола

Осажденный продукт фильтруют и сушат в вакууме, получая в виде не совсем желтого вязкого вещества (рисунок 8).

2.2.2 Синтез ионной жидкости - хлорида 1-(3-хлор-2-(дициклогексилфосфанилокси)пропил)-3-метил-1*H*-имидазол-3-ия [(C₂PO)-C₇H₁₄N₂Cl]Cl

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для пропускания аргона, помещают [(C₂PO)-C₇H₁₄N₂Cl]Cl (0,100 г, 0,24 ммоль) и растворяют в 20 мл, заранее высушенном от влаги CH₂Cl₂ в инертной атмосфере, после охлаждали до -78⁰С. К охлажденному раствору добавляли капельный раствор гексана n-BuLi (0,293 мл, 0,47 ммоль). После добавления смесь перемешивали при температуре -78 °С в течение 1 часа и еще 30 минут при комнатной температуре. Реакционный раствор снова охладили до -78⁰С и к реакционной среде добавили раствор дициклогексилхлорофосфина (0,112 г, 0,47 ммоль) в CH₂Cl₂ (10 мл) по капле. Перемешивание продолжалось еще 1 час при температуре -78 °С. Затем ванну охлаждения удалили и смесь перемешивали в течение 3 часов при комнатной температуре. Выпавший в осадок хлорид лития удаляли путем фильтрации под аргоном, а затем летучие вещества испаряли в вакууме, чтобы оставить вязкий нефтяной фосфинитовый лиганд.

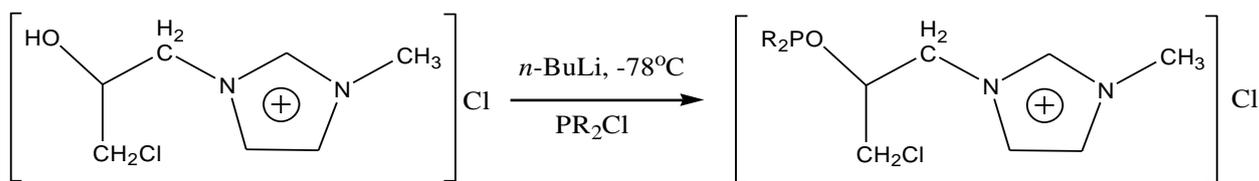


Рисунок 9 - Синтез хлорангидрида 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил)пропан-2-ола и Cu_2PCl взаимодействуют с $n\text{-BuLi}$ в инертной атмосфере, $\text{R}=\text{Cu}$

2.2.3 Синтез комплексов рутения (II), основанных на ионной жидкости $[\text{Ru}((\text{Cu}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для пропускания аргона, помещают $\text{Ru}(\eta^6\text{-бензол})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2$ (0.075 г, 0.12 ммоль) и $[(\text{Cu}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (0.100 г, 0.24 ммоль) и растворяют в 25 мл, заранее высушенном от влаги CH_2Cl_2 в инертной атмосфере. Затем смесь перемешивают в течении 30 мин при комнатной температуре. Объем растворителя снижают до 0.5 мл упариванием. Затем добавляют петролейный эфир (10 мл).

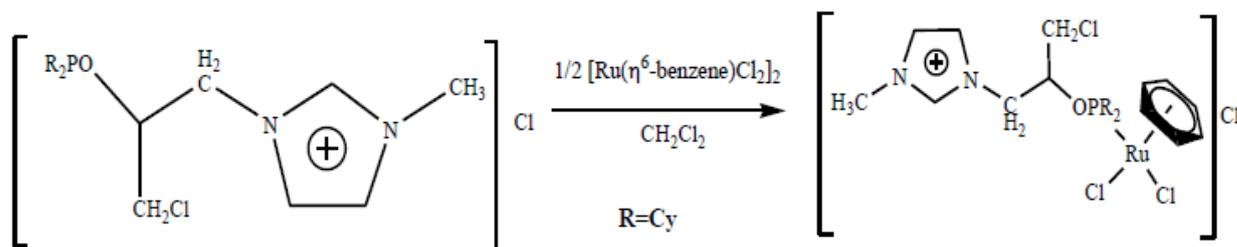


Рисунок 10 - Синтез комплексов рутения (II), основанных на ионной жидкости $[\text{Ru}((\text{Cu}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Осажденный продукт отфильтровывают и высушивают в вакууме до получения темно-красного порошка. Получают 0.141 г (87.6% от теоретического), Т.пл. 142-144°C.

2.2.4 Приготовление модельного топлива

Модель жидкого топлива, содержащего тиофен (Т), бензотиофен (БТ), и дибензотиофен (ДБТ) составлял 500 ppm соответственно, растворенного в н-октане [14].

1. Тиофен - ароматический пятичленный гетероцикл, содержащий один атом серы в цикле, представляет собой бесцветную жидкость с запахом бензола. Тиофен хорошо растворяется в углеводородах и в других органических растворителях. В воде нерастворим.

2. Бензотиофен (БТ) - представляет собой твердое вещество от бесцветного до бледно-желтого цвета с запахом, похожим на нафталин, впервые он был выделен в 1902 году из каменноугольной смолы.

3. Дибензотиофен - является сероорганическим соединением, состоящим из двух бензольных колец, слитых с центральным тиофен кольца. Это бесцветное твердое вещество, которое химически несколько похоже на антрацен. Этот трициклический гетероцикл, и особенно его замещенные производные алкила, широко распространен в более тяжелых фракциях нефти [14].

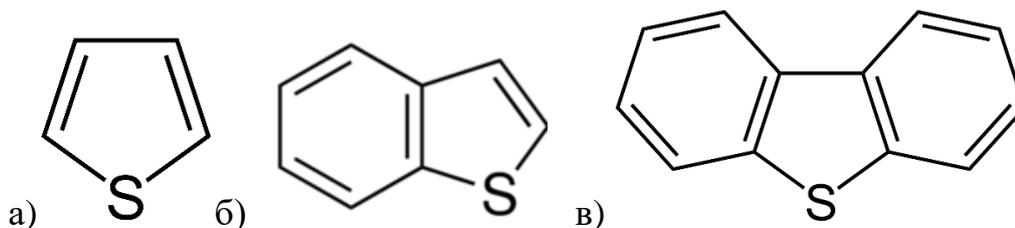


Рисунок 11 - а) тиофен, б) бензотиофен, в) дибензотиофен

2.2.5 Эксперименты по десульфурзации

Эксперименты по десульфурации проводились в двухгорлой колбе на 100 мл путем смешивания модельного жидкого топлива (10 мл) и ИЖКТ с массовым соотношением модельной жидкости топлива до 1:1, 3:1 и 5:1 при 30⁰ С на водяной бане в течение 20 минут при интенсивном перемешивании. По завершении реакции, после разделения верхняя фаза (модель жидкого топлива) была удалена и проанализирована для определения концентрации серы в модельном жидком топливе. Удаление серы можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\% \text{удаления серы} = \frac{[\text{ДВТ}]_{\text{начальный}} - [\text{ДВТ}]_{\text{конечный}}}{[\text{ДВТ}]_{\text{начальный}}} \times 100$$

2.2.6 Исследование, полученных ИЖ и ИЖКТ методом ИК-спектроскопии

Метод ИК-спектроскопии позволяет выявить определённые функциональные группы в соединении, а не их количество, а также их способ связи друг с другом [15].

Для исследования образцов использовался ИК-спектроскопия НПВО (нарушение полного внутреннего отражения).

Метод НПВО представляет собой разновидность спектроскопии, но его следует отличать от других форм спектроскопии отражения. Спектроскопия, использующая обычное отражение, отличается тем, что излучение падает на

поверхность образца и отражается в монохроматор, проходя через ряд оптических элементов. Устройства для этих исследований позволяют работать с постоянными или переменными углами падения. Обычный спектр зеркального отражения не похож на спектр пропускания. Другая распространенная методика спектроскопии отражения имеет дело с тонкими пленками, нанесенными на сильно отражающую поверхность, например, из алюминия, и все это устройство помещается в обычную установку для измерения зеркального отражения. Получаемый таким образом спектр похож на обычный спектр поглощения. Этот вид отражательной спектроскопии иногда называют двукратным пропусканием, поскольку излучение проходит через образец, отражается от зеркальной поверхности, проходит образец еще раз и попадает затем в монохроматор [15].

Изображение оборудования ИК-спектроскопии показано на рисунке 12.



Рисунок 12 - ИК спектрометр Spektrum-65

Техника двукратного пропускания довольно широко распространена, но применение ее ограничено теми веществами, которые могут быть приготовлены в виде очень тонких слоев. Она непригодна, если исследуемые образцы имеют очень большую толщину или очень сильно поглощают. Интересующий нас вид отражательной спектроскопии осуществляется в том случае, когда свет падает на образец из оптически более плотной среды (среда с большим показателем преломления) под углом больше критического, т. е. при условиях, когда должно было бы иметь место обычное полное внутреннее отражение. Однако часть падающего излучения проникает в образец и там поглощается в характеристических для образца участках длин волн. В

результате этого отражение оказывается не полным, а «нарушенным полным внутренним отражением» [15, 16].

2.2.7 Определение снижения процентного содержания серы в модельном топливе на ЭДРФ-анализаторе X-Calibur

X-Calibur—это отличный настольный для качественного и количественного элементного анализа. Он воплощает точный, правильный, быстрый, простой и неразрушающий аналитический метод, идеально подходящий для количественного анализа элементов в образцах различного типа. X-Calibur использует новейшую оптику с тесной компоновкой, которая позволяет добиться лучшей эффективности счета импульсов для последующего анализа. Высокая скорость счета дает лучшую точность и лучшие пределы обнаружения для всех элементов. Для количественного определения элементов в составе неизвестного образца следует выбрать наиболее подходящий способ анализа импульсов, учитывающий только «чистые» импульсы для каждого пика в спектре [17].

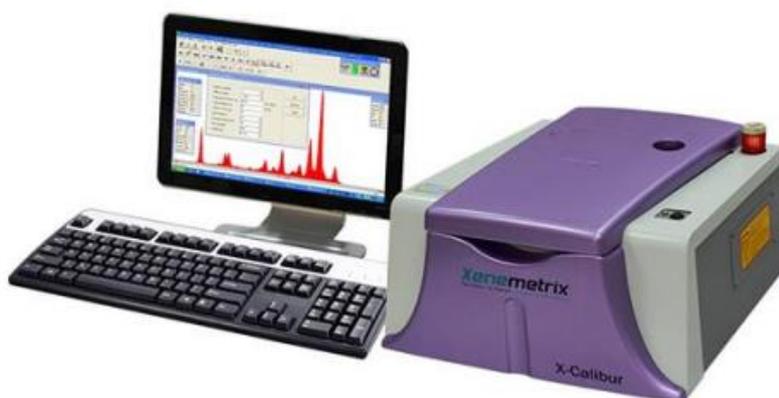


Рисунок 13 - Спектрометр Xenometrix X-Calibur

Принцип действия спектрометров основан на регистрации вторичного рентгеновского излучения от элементов образца. Облучение поверхности образца осуществляется встроенной рентгеновской трубкой торцевой геометрии. Образец может представлять собой жидкость, твёрдое вещество, порошок, спрессованную таблетку. Для получения максимальной точности поверхность образца должна быть максимально гладкой и плоской. Глубина анализируемой поверхности образца составляет 20 мкм. Полученный детектором сигнал (квант рентгеновского излучения характерной энергии данного элемента) усиливается, оцифровывается и направляется в многоканальный спектрометр, где и происходит формирование спектра. С помощью программного обеспечения спектр обрабатывается (идентифицируются и измеряются спектральные пики). Концентрации

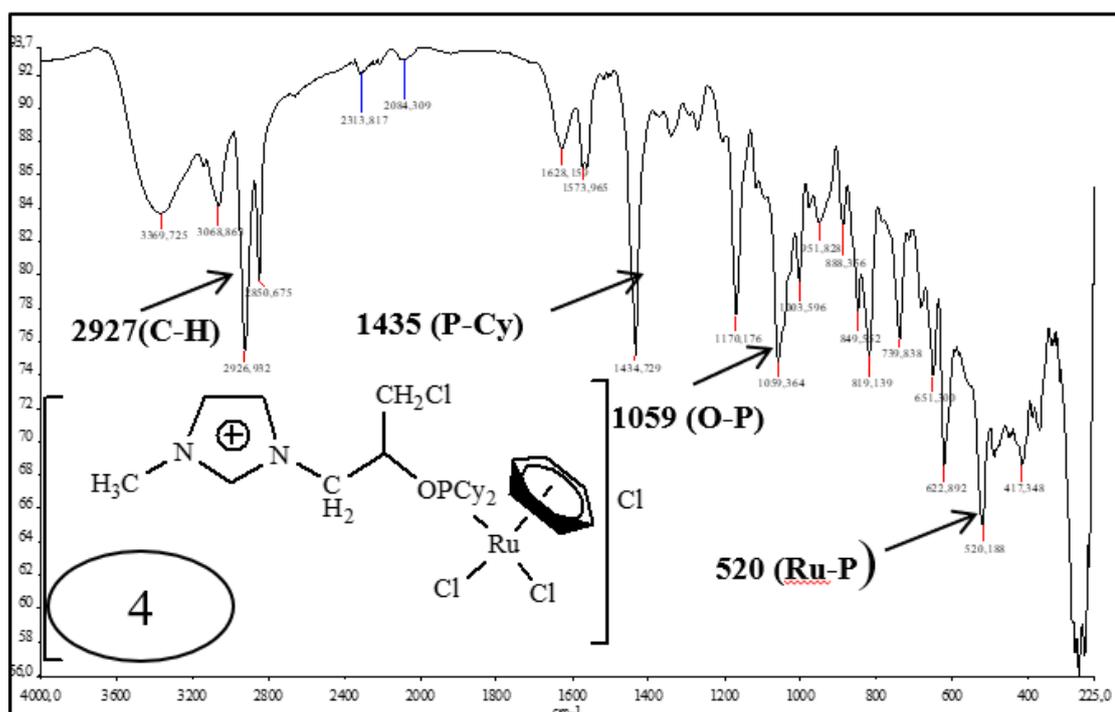
элементов вычисляются по градуировочным кривым. Градуировка прибора производится по стандартным образцам с заданным диапазоном концентраций [17, 18].

Измерительная камера представляет из себя вакуумную камеру с восьмипозиционным карусельным поддоном для автоматической смены образцов, с максимальным диаметром 42 мм и высотой 50 мм. Сняв поддон, можно измерить образец, размеры которого не превышают 6 см по высоте и 30 см по ширине. Измерительная камера имеет защитную блокировку. Наблюдательное окно из свинцового стекла расположено над лотком для образцов. Прибор оснащён системой работы с вакуумом (клапаны, подводки, трубки) и системой продувки гелием. Управление спектрометром осуществляется встроенным компьютером промышленного исполнения. Конструктивно спектрометры выполнены в виде настольных приборов с отдельно устанавливаемым компьютером [18].

3 Результаты и обсуждения

3.1 Характеристика $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ на ИК-спектроскопии

Анализ полученных образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре фирмы PERKINELMER, США, с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [19].



Волновое число (cm^{-1}) в зависимости от коэффициента пропускания (%)

Рисунок 14 - ИК-спектр $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Структура комплексов рутения (II) была проанализирована с помощью преобразования Фурье инфракрасного (FT-IR).

Как видно из рисунка 14, на ИК-спектре комплексов рутения (II), основанных на ионной жидкости - $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, присутствует широкая полоса при 2927 cm^{-1} , характерная для C-H связи. В области 1435 cm^{-1} обнаруживается полоса поглощения для связи P-Cy. Полосы поглощения в области $1100\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям простых O-P и Ru-P связей.

ИК-Фурье-спектр показывает, что синтезированный продукт имеет комплекс рутения (II), основанный на ионной жидкости - $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

3.2 Влияние времени реакции на S-удаление.

Извлечение модельного топлива с $[\text{Ru}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ на 5, 10, 20 и 30 минут при 30°C с массовыми соотношениями 1:1, 3:1 и 5:1 (отношение массы модельного жидкого топлива к ИЖ). Процесс обессеривания быстро затих и концентрация серы была снижена с 500 до 160,2 ppmw (удаление S 68%), 134,3 ppmw (S-удаление 73%) и 104,5 ppmw (S-удаление 79%) с массовыми соотношениями 5:1, 3:1 и 1:1 соответственно через 20 мин. Следовательно, концентрация S снижалась с непрерывным увеличением времени извлечения и уменьшением от 500 до 149,5 ppmw (S-удаление 70%), 122,9 ppmw (S-удаление 75,4%) и 94,8 ppmw (S-удаление 81%) с массой соотношения 5:1, 3:1 и 1:1 соответственно за 30 мин. Это потому, что в начале реакции наблюдается высокое содержание ДБТ, которое было в модельном топливе, степень извлечения становится высокой, и скорость удаления S быстро увеличивается. Когда реакция дошла до определенной степени, небольшое количество сернистых соединений, находящиеся в модельном топливе скорость извлечения стала низкой, а скорость удаления S больше заметно не увеличивалось. Результаты на рисунке 15 показывают, что 30 минут контакта модели жидкого топлива с фазой ионной жидкости больше, чем достаточно, чтобы достичь равновесия.

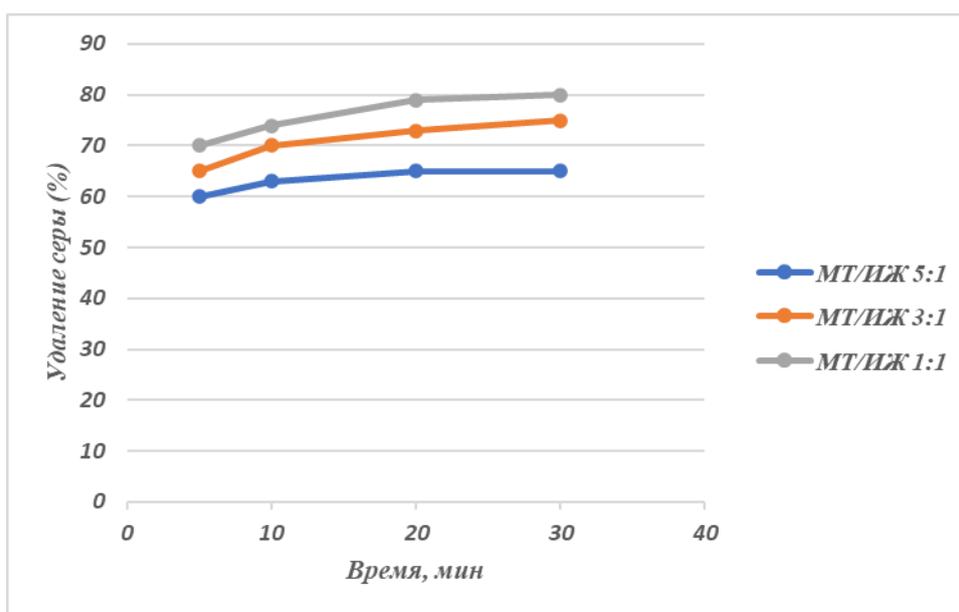


Рисунок 15 - Удаление серы из модельного топлива используя $[\text{Ru}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ при разных временах экстракции

Итак, оптимальное время, требуемое для обессеривания модельного топлива, составляет 30 мин. Имидазолиевые ИЖ более способны эффективно экстрагировать ДБТ, чем другие S-содержащие соединения [20]. Следовательно, ожидается, что лучшую способность удаления ДБТ проявит $[\text{Ru}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, чтобы улучшить усиление- π взаимодействия, потому что, кроме, катионов, $(-\text{C}\equiv\text{N})$ группа в анионах $[\text{Ru}$

$[(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}(\eta^6\text{-бензол})\text{C}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ может также взаимодействовать с тиофеновым кольцом ДБТ через π - π связь [20]. Следовательно, $[\text{Ru}((\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}(\eta^6\text{-бензол})\text{C}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}]$ продемонстрировал лучшую способность удаления ДБТ и была выбрана для исследования влияния температуры, десульфурации реального топлива, многократной экстракции и регенерации ИЖ при экстракции

3.3 Влияние температуры реакции на удаление серы.

Температура реакции играет ключевую роль в процессе экстрактивной десульфурации. Рисунок 16, показывает влияние температуры реакции (20°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C) на удаление серы.

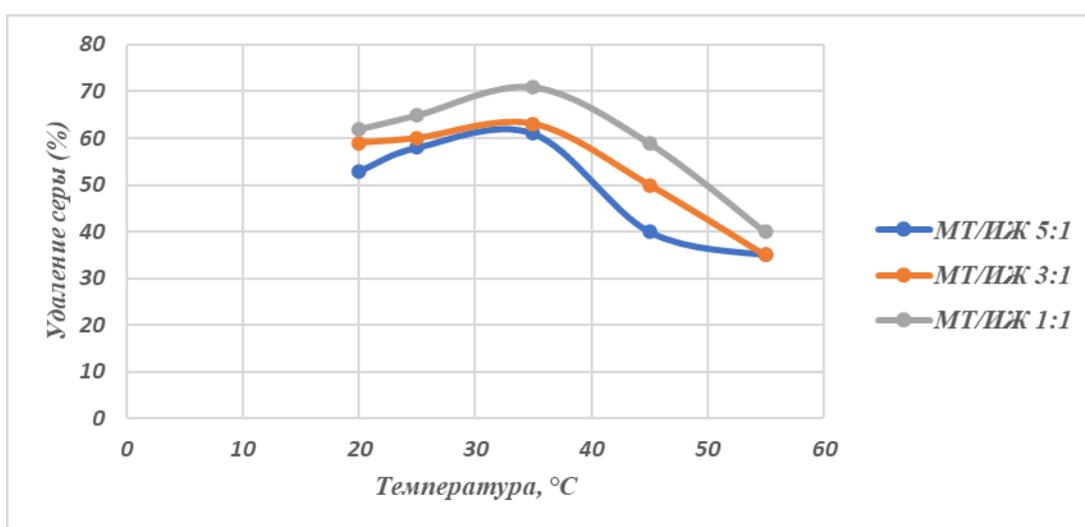


Рисунок 16 - Удаление серы из модельного топлива с использованием $[\text{Ru}((\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}(\eta^6\text{-бензол})\text{C}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}]$ при разных температурах экстракции

Как показано на рисунке 16, температура реакции увеличилась с 20°C до 35°C, Эффективность удаления S увеличивается, а затем уменьшается. Этот эффект можно объяснить тем, что при температуре реакции ниже 45°C, вязкость ИЖ уменьшается с увеличением температуры, а гибкость ИЖ увеличивается и образуется вязкий слой [20]. Таким образом, эффективность извлечения тиофеновых соединений в модельном топливе по ИЖ и скорость удаления S увеличиваются. Когда температура реакции превышает 35°C, гибкость ИЖ не сильно усиливается. Кроме того, скорость S-удаления больше не будет увеличиваться. Следовательно, лучшая способность $[(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}(\eta^6\text{-бензол})\text{C}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ извлекать тиофены наблюдалась при температуре 35°C, который принимается как оптимальная температура реакции. Содержание серы в модельном топливе уменьшилось от 500 до 190,6 ppm (удаление S 62%), 178,8 ppm (удаление S 64%) и 129 ppm (удаление S 74%) с массой соотношения 5:1, 3:1 и 1:1 соответственно, как показано на рисунке 16. Было замечено падение S-

удаления, когда температура достигла 55⁰С, и десульфурация была только 35,9%, 34,3% и 40,2% с массовым соотношением 5:1, 3:1 и 1:1 соответственно.

3.4 Результаты обессеривания модельного топлива на ЭДРФ-анализаторе X-Calibur

Анализатор Xenometrix X-Calibur производит неразрушающий качественный и количественный анализ от углерода до фермия, обеспечивая пределы обнаружения от долей ppm до высоких процентных содержаний.

Как было описано выше наиболее оптимальными условиями для высокой экстракции являются температура равная 30⁰С и время контакта 30 мин.

На таблице 1 показаны результаты анализа обессеривания модельного топлива на аппарате рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор Xenometrix X-Calibur.

Таблица 1 - Десульфуризация модельного топлива

№	ДБТ/ИЖК Т	Содержание S(ppm)	Эффективность экстракции(%)	БТ /ИЖК Т	Содержание S(ppm)	Эффективность экстракции (%)
1	5:1	91,4	45,3	5:1	70,3	61
2	3:1	75,1	58,4	3:1	54,8	70
3	1:1	71,1	66	1:1	46,8	74

Результаты экстрактивной десульфуризации модельного топлива многообещающие. ИЖКТ демонстрирует лучшую способность извлечения серы в дибензотиофене (ДБТ), которое было восстановлено от начальной серы от 142,8 до 91,4 ppm (удаление S - 45,3%), 75,1 ppm (удаление S - 58,4%) и 71,1 ppm (удаление S - 66%) с массовыми соотношениями 5:1, 3:1 и 1:1 при одностадийной экстракции соответственно.

Как показано в таблице 1, в бензотиофене (БТ) он был снижен уровень содержания серы с исходного от 186 до 70,3 ppm(удаление S - 61%), 54,8 ppm(удаление S-70%) и 46,8 ppm(удаление S-74%) с массовыми соотношениями 5:1, 3:1 и 1:1 при одностадийной экстракции соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дипломная работа посвящается синтезу и разработке эффективных каталитических систем на основе комплексов металлов платиновой группы и фосфорсодержащих ионных жидкостей для десульфуризации углеводородов.

В данной дипломной работе был произведен синтез комплексов рутения (II), основанных на ионной жидкости $[\text{Ru}((\text{C}_2\text{F}_5\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и изучение их экстрактивной способности в отношении модельного жидкого топлива.

В ходе синтеза были сделаны следующие выводы:

- взаимодействие 1-метилимидазола с соляной кислотой и эпихлоргидрин привело к образованию 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил)пропан-2-ола $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}]\text{Cl}$;

- был проведен синтез ионной жидкости - синтез хлорангидрида 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил)пропан-2-ола и $\text{C}_2\text{F}_5\text{PCl}$ при взаимодействии с $n\text{-BuLi}$ в инертной атмосфере;

- был проведен синтез комплексов рутения (II), основанных на ионной жидкости $[\text{Ru}((\text{C}_2\text{F}_5\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$;

- было приготовлено модельное топливо содержащее тиофен, бензотиофен и дибензотиофен для последующей десульфуризации;

- полученный ИЖКТ исследован методом ИК-спектроскопии;

- $[\text{Ru}((\text{C}_2\text{F}_5\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ продемонстрировал лучшую способность удаления ДБТ и была выбрана для исследования влияния температуры, десульфурации модельного топлива, многократной экстракции и регенерации ИЖ при экстракции;

- при изучении влияния температуры реакции на удаление серы, было замечено падение S-удаления, когда температура достигла 55°C , и десульфурация была только 35,9%, 34,3% и 40,2% с массовым соотношением 5:1, 3:1 и 1:1 соответственно.

- определенно снижение процентного содержания серы в модельном топливе на ЭДРФ-анализаторе X-Calibur. ИЖКТ демонстрирует лучшую способность извлечения серы в дибензотиофене (ДБТ) и в бензотиофене (БТ) при одностадийной экстракции соответственно.

- наиболее оптимальными условиями для высокой экстракции являются температура равная 30°C и время контакта 30 мин.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Brabec C.J. *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 2004, №83, с.273–2.
- 2 Song, S. Park, S. Kwon, B.H. Lee, J.Y. Shim, S.H. Park, Y. Jin, I. Kim, K. Lee, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105 (2012), с. 229–236.
- 3 Zhu WS, Li HM, Jiang X, Yan YS, Lu JD, He LN, Xia JX. Commercially available molybdenic compound-catalyzed ultra-deep desulfurization of fuels in ionic liquids. // *Green Chem*, 2008, 10: 641–646
- 4 Трошин П. А., Любовская Р. Н., Разумов В.Ф. Российские нанотехнологии. 2008. Т.3. №5–6, с.56–77.
- 5 J.Y. Kim, S.H. Kim, H.H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger *Advanced Materials*, 18 (2006), с. 572–576.
- 6 Алферов Ж.И. Фотоэлектрическая солнечная энергетика/В сб.: Будущее науки. М.: Знание, 1978, с. 92—101.
- 7 Per, R. K. *The Chemistry of Silica* / R. K. Per. – New York: John Wiley & Sons, 1979. – 866 p.
- 8 Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 328 с.
- 9 Линсен, Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б.Г. Линсен. – М.: Мир, 1973. – 654 с.
- 10 Brinker, C.F. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* / C.F. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego: Academic Press., 1990. – 908
- 11 S. Gabriel, J. Weiner (1888). «Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins». *Chemische Berichte* 21 (2): 2669–2679.
- 12 P. Walden, (1914). «Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts». *Bull. Acad. Sci.*: 405–422.
- 13 Frank. H. Hurley, Thomas P. Wier Jr. (1951). «Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts». *Journal of the Electrochemical Society* 98: 203–206.
- 14 Chauvin, Yves; Gilbert, Bernard; Guibard, Isabelle. (1990). «Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts». *Chemical Communications* 23: 1715–1716
- 15 Osteryoung, R. A. (1990). «Chemical and electrochemical studies in ionic liquids». Report AFOSR-TR-90-0084; Order No. AD-A217742 23: 1715–1716.
- 16 Wilkes, John S.; Zaworotko, Michael J. (1992). «Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids». *Chemical Communications* 13: 965–967.
- 17 Lo WH, Yang HY, Wei GT. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids. // *Green Chem*, 2003, 5: 639–642
- 18 Campos-Martin JM, Capel-Sanchez MC, Perez-Presas P, Fierro JLG. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. // *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, 85: 879–890
- 19 Xu D, Zhu WS, Li HM, Zhang JT, Zhou F, Shi H, Yan YS. Oxidative

desulfurization of fuels catalyzed by V₂O₅ in ionic liquids at room temperature. // *Energy Fuels*, 2009, 23: 5929–5933

20 Zhu WS, Li HM, Jiang X, Yan YS, Lu JD, Xia JX. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids. // *Energy Fuels*, 2007, 21: 2514–2516