

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Акопян Аргам Виликович**

**Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного  
сырья**

1.4.12. Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва – 2022

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

**Научный консультант:** **Анисимов Александр Владимирович**  
*доктор химических наук, профессор*

**Официальные оппоненты:** **Капустин Владимир Михайлович**  
*доктор технических наук, профессор*  
ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Факультет химической технологии и экологии, заведующий кафедрой технологии переработки нефти

**Кустов Леонид Модестович**  
*доктор химических наук, профессор*  
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14)

**Флид Виталий Рафаилович**  
*доктор химических наук, профессор*  
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина

Защита диссертации состоится «23» декабря 2022 г. в 11ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

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

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:  
<https://istina.msu.ru/dissertations/498181423/>

Автореферат разослан «20» октября 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.7,

кандидат химических наук



Н.А. Синикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Развитие экономики в настоящее время сопряжено с ростом потребления энергоресурсов, основу которых составляют ископаемые топлива: нефть, природный газ, каменный уголь, горючие сланцы. Возрастание объемов добычи ископаемого углеводородного сырья ведет к истощению имеющихся запасов, которое может быть компенсировано освоением новых трудноизвлекаемых месторождений, а также вовлечением в переработку тяжелых высокосернистых нефтей. За последние десятилетия особенно наглядно прослеживается тенденция к ухудшению качества добываемой нефти, одним из ключевых показателей которой является содержание серы. При этом одновременно повсеместно ужесточаются экологические требования по содержанию серы в моторных топливах и других нефтепродуктах. Обе эти тенденции – ухудшение качества сырья в сочетании с ужесточением требований к получаемым продуктам создают значительную нагрузку на существующие процессы нефтепереработки, в частности, на процесс гидроочистки.

Указанные тенденции обуславливают возросший интерес к альтернативным, менее капиталоемким и энергозатратным, безводородным способам снижения содержания серы в углеводородном сырье. Среди указанных способов следует отметить: адсорбционную и экстракционную сероочистку, биодесульфуризацию и окислительное обессеривание. При этом только последний метод позволяет снижать содержание серы в очищаемом сырье до ультранизких значений, сопоставимых с результатами, получаемыми при гидроочистке.

Метод окислительного обессеривания представляет собой двухстадийный процесс, на первой стадии которого сероорганические субстраты, содержащиеся в углеводородном сырье, окисляются до соответствующих сульфоксидов и сульфонов. Указанные продукты окисления обладают высокой полярностью и на второй стадии отделяются от углеводородной среды методами экстракции, адсорбции, ректификации, либо путем разложения сульфонов с выделением газообразного диоксида серы. Преимуществами окислительного обессеривания являются мягкие условия проведения процесса (температура до 150°C, атмосферное давление), возможность снижения содержания серы в сырье до ультранизких значений, а также универсальность, что позволяет применять данный метод для очистки широкого спектра как нефтепродуктов, так и сырой нефти.

Ключевым элементом в процессе окислительного обессеривания является катализатор окисления серосодержащих соединений до сульфоксидов и сульфонов. Именно от активности и селективности катализатора, возможности его повторного использования, простоты синтеза зависят все основные аспекты процесса окислительного обессеривания: технологическое оформление, экономическая эффективность, остаточное содержание серы в сырье и продуктах переработки, протекание побочных процессов, обуславливающее их влияние на качество очищаемой фракции и на потери при очистке. Известные в литературе катализаторы в большинстве своем позволяют достигать высокой конверсии наиболее трудноокисляемых сернистых соединений нефтяных фракций и сырой нефти – производных бензотиофена и дибензотиофена – за длительный период окисления ( $> 1$  ч), при этом значительная часть из известных катализаторов испытывалась лишь на модельных смесях серосодержащих соединений в нормальных алканах, где отсутствуют проблемы побочных процессов окисления таких углеводородных компонентов, как нафтены, алкилароматические соединения. Следует отметить отсутствие к настоящему времени систематических исследований по разработке высокоэффективных каталитических систем для процесса окислительного обессеривания с последующим их применением как на модельных смесях, так и для сероочистки реального углеводородного сырья, что в свою очередь указывает на актуальность выбранной темы работы.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время в научной литературе фиксируется рост интереса к процессу окислительного обессеривания. Так, за последние 20 лет количество публикуемых в год статей по тематике окислительного обессеривания увеличилось почти в 10 раз. Как правило, в качестве катализаторов используются соединения переходных металлов, таких как молибден, вольфрам или ванадий, либо кислоты Бренстеда, способные к образованию активных надкислот. В качестве окислителей преимущественно используются пероксид водорода, алкилпероксиды, молекулярный кислород, а также кислород воздуха. При этом в подавляющем большинстве работ в качестве объекта исследования (сырья) применяют модельные смеси, содержащие в качестве субстрата дибензотиофен. Вопрос возможности использования и эффективности таких катализаторов, проявляющих активность в

окислении модельных субстратов, для окислительного обессеривания реальных нефтепродуктов остается открытым. А отсутствие промышленно реализованного процесса окислительного обессеривания свидетельствует об отсутствии на сегодняшний день каталитических систем, удовлетворяющих всем требованиям по эффективности, селективности, сроку службы. Проведение систематических исследований по синтезу катализаторов окисления серосодержащих субстратов, изучению их свойств как на модельных смесях, так в очистке реальных образцов углеводородного сырья в сочетании с детальным анализом влияния процесса сероочистки на качество получаемого сырья позволит создать научные основы, необходимые для дальнейшего развития и масштабирования процесса окислительного обессеривания.

**Цели и задачи диссертационной работы.** Целью работы является создание научных основ процесса окислительного обессеривания путем синтеза новых эффективных катализаторов и исследования закономерностей превращения серосодержащих субстратов в составе модельных смесей и реальных образцов углеводородного сырья.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Синтез и сравнительный анализ жидкофазных и гетерогенных катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода с учетом типа носителя, его текстурных, гидрофобных и кислотных свойств, а также с учетом природы активной фазы и подходов к ее иммобилизации.
2. Синтез и сравнительный анализ катализаторов окисления серосодержащих субстратов кислородом воздуха с учетом типа активной фазы, а также способов ее иммобилизации на поверхности носителя.
3. Исследование закономерностей окисления серосодержащих субстратов в составе модельных смесей в присутствии синтезированных катализаторов с учетом условий проведения процесса (тип окислителя, температура, время реакции, соотношения реагирующих веществ) с получением композиции, обладающей высокой каталитической активностью и длительным сроком службы.
4. Исследование закономерностей процесса окислительного обессеривания реальных образцов углеводородного сырья (светлые нефтяные фракции, вакуумный газойль,

сырая нефть) в присутствии синтезированных катализаторов. Определение условий проведения процесса, позволяющих достигать минимального остаточного содержания серы в каждом конкретном сырье.

5. Разработка подходов к утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов с использованием методов каталитического десульфонирования и биоконверсии.

**Объект и предмет исследования.** В качестве объектов исследования рассматриваются катализаторы пероксидного и аэробного окислительного обессеривания углеводородного сырья на основе соединений переходных металлов. Предметом проведенных исследований является процесс окислительного обессеривания модельных смесей и углеводородного сырья с использованием полученных катализаторов.

**Научная новизна** работы заключается в создании научных основ процесса окислительного обессеривания углеводородного сырья с использованием новых катализаторов, содержащих соединения переходных металлов, и определяется совокупностью следующих результатов:

1. Предложены новые подходы к синтезу катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода, учитывающие влияние типа носителя, его текстурных, гидрофобных и кислотных свойств, а также учитывающие влияние природы активной фазы и способа ее иммобилизации. Обнаружено, что придание гидрофобных свойств катализатору позволяет увеличить срок его службы за счет минимизации адсорбции продуктов окисления. Показано, что повышение кислотности катализатора способствует повышению его эффективности.
2. Разработаны комбинированные каталитические системы на основе ионных жидкостей, сочетающие в своем составе два типа активных центра – соединений молибдена и кислот Бренстеда. Впервые показано, что сочетание никотиновой кислоты, иммобилизованной на поверхности SBA-15 с остатком фосфорномолибденовой кислоты, позволяет не только существенно сократить время окисления дибензотиофена до 5 мин, но минимизирует возможное вымывание активной фазы за счет ее прочного связывания с поверхностью носителя путем образования химической связи.

3. Предложены новые подходы к синтезу катализаторов аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, учитывающие влияние гетероатома, природы аммонийного катиона, а также способа иммобилизации активной фазы на поверхности носителя. Показано, что кобальтсодержащие катализаторы проявляют наибольшую активность при окислении серосодержащих субстратов кислородом воздуха. Увеличение длины цепи алкильных заместителей в катионе аммония позволяет повысить эффективность действия катализатора, а иммобилизация активной фазы на поверхности носителя за счет образования химической связи позволяет существенно увеличить срок службы катализатора.
4. Впервые предложен катализатор для аэробного окисления серосодержащих соединений на основе карбида вольфрама и разработаны подходы к активации карбида вольфрама путем его частичного окисления. Показано, что наличие вольфрама в промежуточной степени окисления в составе катализатора является необходимым условием для эффективного функционирования катализатора.
5. Получены новые данные о закономерностях протекания процесса окислительного обессеривания реального углеводородного сырья с учетом природы сернистых соединений, типа катализатора, условий проведения процесса (температура, время реакции, соотношения реагирующих веществ), способа извлечения продуктов окисления. Показана возможность снижения содержания серы в светлых нефтяных фракциях до ультранизких значений (менее 10 ppm) в присутствии синтезированных катализаторов.
6. Предложены методы утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфонов для уменьшения потерь углеводородной составляющей путем каталитического десульфонилирования и биоконверсии.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований, установленные закономерности определяют основные положения, выносимые на защиту.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Катализаторы на основе соединений молибдена и вольфрама, нанесенных на упорядоченные мезопористые носители типа MCM-41, SBA-15 и пористые

ароматические каркасы, проявляют высокую активность в окислении серосодержащих субстратов пероксидом водорода.

2. Придание катализатору гидрофобных свойств позволяет минимизировать адсорбцию сульфонов и повысить срок службы катализатора.
3. Комбинирование двух типов каталитических систем – соединения металла и кислотной функции – позволяет увеличить активность катализатора. Наибольшую активность проявляет комбинированный катализатор, сочетающий фрагменты никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, иммобилизованных на поверхности SBA-15, и позволяющий достигать полного окисления дибензотиофена за 5 мин.
4. Разработаны новые катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, в том числе иммобилизованные на поверхности носителя, позволяющие проводить аэробное окисление серосодержащих соединений при температуре 120°C.
5. Предложены новые катализаторы аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе активированного путем окисления карбида вольфрама.
6. В присутствии комбинированных каталитических систем содержание серы в светлых нефтяных фракциях в оптимальных условиях удастся снизить до ультранизких значений (менее 10 ppm).
7. Оксиды щелочноземельных металлов, нанесенные на мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15, являются эффективными катализаторами десульфонилирования, сохраняющими свою активность в течение не менее 6 циклов.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

1. Разработаны методы синтеза эффективных катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода и кислородом воздуха с учетом типа носителя, его текстурных свойств, кислотности, гидрофобности, а также с учетом природы активной фазы и способа ее иммобилизации. Полученные результаты могут быть использованы при создании промышленных образцов катализаторов для процесса окислительного обессеривания.
2. Синтезированы катализаторы для окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода, сочетающие два типа каталитически активных центра: фрагменты



никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, что позволяет достигать 100% конверсии дибензотиофена за 5 мин.

3. Предложены катализаторы для аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе активированного карбида вольфрама, полученного путем его предварительного окисления.
4. Определены закономерности превращения модельных смесей серосодержащих субстратов в присутствии синтезированных катализаторов. Проведены детальные исследования влияния условий проведения процесса, а также природы катализатора, типа активной фазы и носителя на конверсию модельных субстратов.
5. Установлены закономерности окислительного обессеривания реального углеводородного сырья (светлых нефтяных фракций, вакуумного газойля, сырой нефти). Показана возможность получения светлых фракций с ультранизким содержанием серы с использованием синтезированных комбинированных катализаторов. Полученные результаты могут быть использованы при создании опытных и промышленных процессов окислительного обессеривания.
6. Предложены подходы и каталитические системы для утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов.
7. В ходе выполнения работы получено 5 российских патентов на катализаторы и способы сероочистки реальных образцов углеводородного сырья.

**Личный вклад автора.** Представленные результаты исследования получены лично автором работы либо под его руководством. Автором сформулирована тема исследования, определена цель работы, поставлены задачи, выбраны подходы к их решению, разработаны методики испытания катализаторов и проведения каталитических экспериментов, подготовлены к публикации результаты проведенных исследований. В работах, опубликованных в соавторстве, определяющий вклад принадлежит соискателю, за исключением работ [Maslova O., Senko O., Stepanov N., Gladchenko M., Gaydamaka S., Akopyan A., Polikarpova P., Lysenko S., Anisimov A., Efremenko E. *Bioresource Technology* – 2021. – V. 319. – P. 124248], [Goldberg M. A., Akopyan A. V., Gafurov M. R., Makshakova O. N., Donskaya N. O., Fomin A. S., Polikarpova P. D., Anisimov A. V., Murzakhanov F. F., Leonov A. V., Konovalov A. A., Kudryavtsev E. A., Barinov S. M., Komlev V. S. *Journal of*

*Physical Chemistry C.* – 2021. – V. 125. – № 21. – P. 11604-11619], [Maslova O. V., Senko O. V., Akopyan A. V., Lysenko S. V., Anisimov A. V., Efremenko E. N. *Catalysts.* – 2021. – V. 11. – P. 1131], [Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. *Pure and Applied Chemistry.* – 2021. – V. 93. – № 2. – P. 231-241], [Senko O., Maslova O., Gladchenko M., Gaydamaka S., Akopyan A., Lysenko S., Karakhanov E., Efremenko E. *Molecules.* – 2019. – V. 24. – P. 1736], в которых вклад автора состоял в выполнении экспериментальной работы по окислению серосодержащих соединений, наработке продуктов их окисления – сульфоксидов и сульфонов. Под руководством автора выполнены диссертационные работы на соискание ученой степени кандидата химических наук Поликарповой П.Д. (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), кандидата химических наук Федорова Р.А. (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), кандидата химических наук Есевой Е.А. (специальность 02.00.13 – Нефтехимия).

**Методология и методы исследования.** Методология исследования в рамках выполнения диссертационной работы заключалась в анализе современной литературы в области безводородных процессов сероочистки, в том числе окислительного обессеривания; определению цели исследования и постановки задач; проведении исследований по синтезу катализаторов, изучению их свойств, проведении каталитических экспериментов по окислительному обессериванию, а также в анализе и интерпретации полученных результатов с учетом имеющихся теоретических представлений. Физико-химические свойства катализаторов изучались методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии. Исследование активности катализаторов проводилось в лабораторных реакторах и в автоклавах. Анализ состава продуктов модельных смесей проводился с использованием газожидкостной хроматографии, анализ остаточного содержания серы в углеводородном сырье проводился методом рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа по ГОСТ Р 51947-2002. Анализ углеводородного состава светлых нефтяных фракций проводился методом двумерной хроматомасс-спектрометрии.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет воспроизводимости получаемых данных, использованием современных методов и оборудования, анализом и сопоставлением результатов с известными в литературе. Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016); XXXIV Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2016); IX Международном промышленно-экономическом форуме "Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе" (Москва, 2016); XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017" (Москва, 2017); III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017); 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (МAM-17) (Сочи, 2017); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (Москва, 2018); 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва, 2018); XII Международной конференции молодых учёных по нефтехимии (Звенигород, 2018); V международной конференции «Современные проблемы химической физики" (Ереван, 2018); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019); 73-я Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2019» (Москва, 2019); 18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (ММС-18) (Москва-Тверь-Углич-Мышкин, 2019); VII Всероссийской школе-конференции молодых ученых Органические и гибридные наноматериалы (Иваново, 2019); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, 2020); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, 2021); IV Российском конгрессе по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Казань, 2021); XII Российской конференции

"Актуальные проблемы нефтехимии" (Грозный, 2021); XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022), 11th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology (Tokyo, 2022).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 36 печатных работ, в том числе 31 статья в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия и 5 патентов РФ на изобретение, а также тезисы 50 докладов, представленных на международных и российских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация включает введение, 3 главы, выводы, заключение, список литературы. Объем работы составляет 408 печатных страниц. Текст проиллюстрирован 242 рисунками, 62 таблицами. Библиографический список содержит 379 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** посвящена анализу современного состояния научных исследований по тематике окислительного обессеривания. Рассмотрены известные безводородные способы снижения содержания серы в углеводородном сырье. Описаны научные основы процесса окислительного обессеривания. Подробно рассмотрены известные каталитические системы для окисления серосодержащих соединений, как в модельных смесях, так и в реальных нефтяных фракциях и сырой нефти с использованием в качестве окислителя пероксида водорода или кислорода воздуха. Отдельное внимание уделено описанию химизма и механизма действия известных катализаторов. На основании анализа литературы сформулированы цель и задачи данного исследования.

**Во второй главе** описаны объекты исследования, в том числе методики синтеза катализаторов, их физико-химических исследований, а также методики проведения каталитических экспериментов и анализа исходных веществ и продуктов реакции.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании процесса окислительного обессеривания в присутствии синтезированных катализаторов. Приведены результаты исследований катализаторов при окислении модельных смесей пероксидом водорода, а также кислородом воздуха. Представлены результаты окислительного обессеривания реальных образцов нефти и нефтяных фракций. Показаны возможности использования получаемых продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов.

### **Каталитические системы для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода**

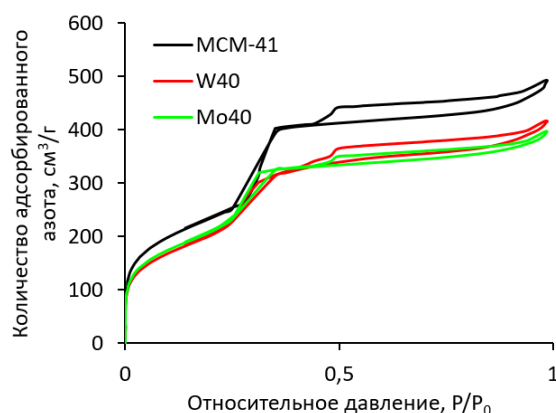
*Катализаторы на основе МСМ-41.* С целью изучения влияния природы активной фазы на процесс окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода был синтезирован ряд катализаторов, представляющих собой оксиды молибдена, вольфрама или ванадия, нанесенные на мезопористый силикат типа МСМ-41. Выбор активной фазы обусловлен способностью указанных оксидов к образованию активных пероксокомплексов в присутствии пероксида водорода. Применение мезопористого силиката типа МСМ-41 в качестве носителя представляет интерес в связи с его высокой площадью поверхности, узким распределением пор по размеру, а также размером пор, достаточным для диффузии серосодержащих соединений.

Катализаторы получали пропиткой носителя из водных растворов аммонийных солей соответствующих металлов с последующей сушкой и прокаливанием образца при 550°C. Обозначения катализаторов и массовые доли металлов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Элементный анализ синтезированных катализаторов.

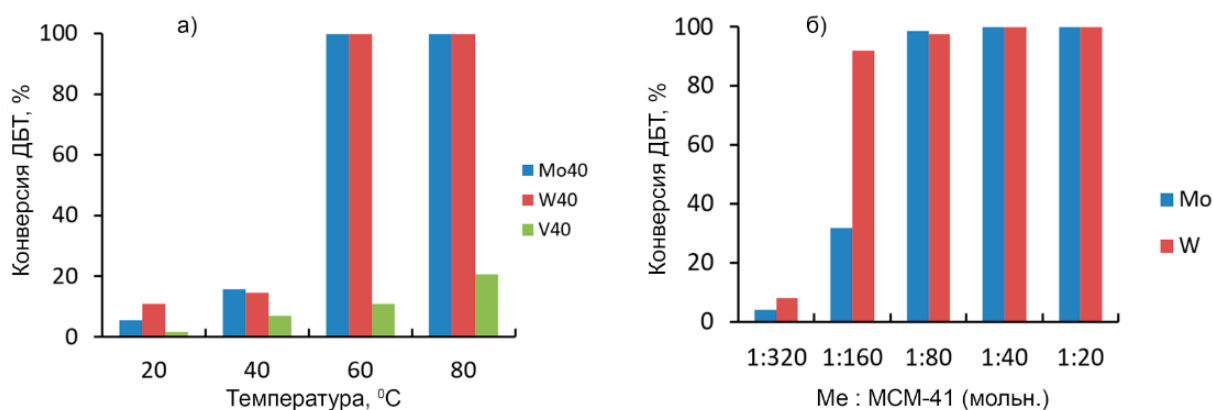
Мольное соотношение МСМ-41/металл (М)	Рассчитанное содержание металла, % масс.			Фактическое содержание металла, % масс.			Обозначение катализатора
	Mo	W	V	Mo	W	V	
40	3,53	3,42	1,88	2,21	2,90	1,46	M40
80	1,76	1,71	0,94	1,50	0,97	0,87	M80
160	0,88	0,85	0,47	0,73	0,51	0,38	M160

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 1) относятся к IV типу с капиллярной конденсацией в диапазоне парциальных давлений 0,4-0,8, свидетельствующей о наличии мезопор. Изотермы катализаторов W40 и Mo40 аналогичны изотерме носителя MCM-41, что указывает на сохранение пористой структуры после модификации.



**Рисунок 1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для носителя и катализаторов

Исследование активности синтезированных катализаторов проводили на модельной смеси дибензотиофена (ДБТ) в додекане с последующим газохроматографическим анализом продуктов реакции. Выбор дибензотиофена в качестве субстрата обусловлен рядом причин: его относительной инертностью к окислению, распространенностью в нефтяных фракциях, а также его использованием в литературе в качестве модельного субстрата для сравнения активности различных типов катализаторов. Согласно полученным результатам, процесс окисления начинает интенсивно протекать при температуре 60°C (рис. 2а). При этом высокую активность проявляют катализаторы, содержащие оксиды молибдена и вольфрама, тогда как в присутствии оксида ванадия конверсия дибензотиофена в указанных условиях не превышает 20%, что, по-видимому, отражает различную реакционную способность и устойчивость образующихся пероксокомплексов. Увеличение загрузки активной фазы ведет к монотонному увеличению конверсии ДБТ и в присутствии катализаторов Mo40 и W40 удается достичь 100% конверсии за 2 часа окисления при температуре 60°C (рис. 2б).



**Рисунок 2.** Сравнение активности синтезированных катализаторов при различной температуре (а) и влияние загрузки металла на конверсию ДБТ (б); условия окисления:  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 10:1$ , 2 ч (а) и  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 10:1$ , 2 ч,  $60^\circ\text{C}$ , дозировка катализатора 1% масс. (б).

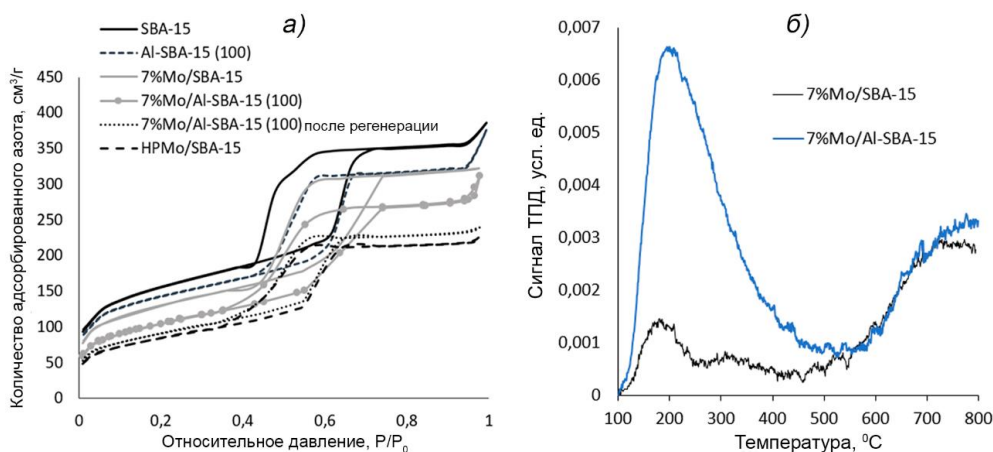
В выбранных оптимальных условиях (1 масс. % катализатора W40, мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 4:1$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) удается достичь исчерпывающего окисления различных классов серосодержащих субстратов, различается только время реакции, необходимое для достижения 100% конверсии: для метилфенилсульфида это 1 ч, для ДБТ – 2 ч, для бензотиофена – 6 ч.

*Катализаторы на основе SBA-15. Роль кислотности носителя.* Сероорганические соединения представляют собой основания Льюиса. Поэтому наличие кислотных центров в составе катализатора должно способствовать эффективной координации серосодержащих субстратов и увеличению активности катализатора. Для исследования влияния кислотности на процесс окисления серосодержащих соединений был синтезирован ряд катализаторов на основе силиката и алюмосиликата типа SBA-15, в котором активная фаза представлена оксидом молибдена или фосфорномолибденовой кислотой. Выбор SBA-15 в качестве носителя обусловлен большим по сравнению с MCM-41 размером пор, что должно улучшить диффузию алкилзамещенных производных дибензотиофена.

Изотермы адсорбции-десорбции азота всех полученных образцов относятся к типу IV с петлей гистерезиса и капиллярной конденсацией в диапазоне парциальных давлений от 0,4 до 0,8, что свидетельствует о наличии мезопористого каркаса (рис. 3). Добавление оксида молибдена приводит к небольшому уменьшению площади поверхности и размера пор вследствие их частичного заполнения, при этом среди синтезированных

катализаторов  $\text{HPMo/SBA-15}$  имеет наименьшую площадь поверхности из-за большого размера молекулы фосфорномолибденовой кислоты по сравнению с оксидом молибдена.

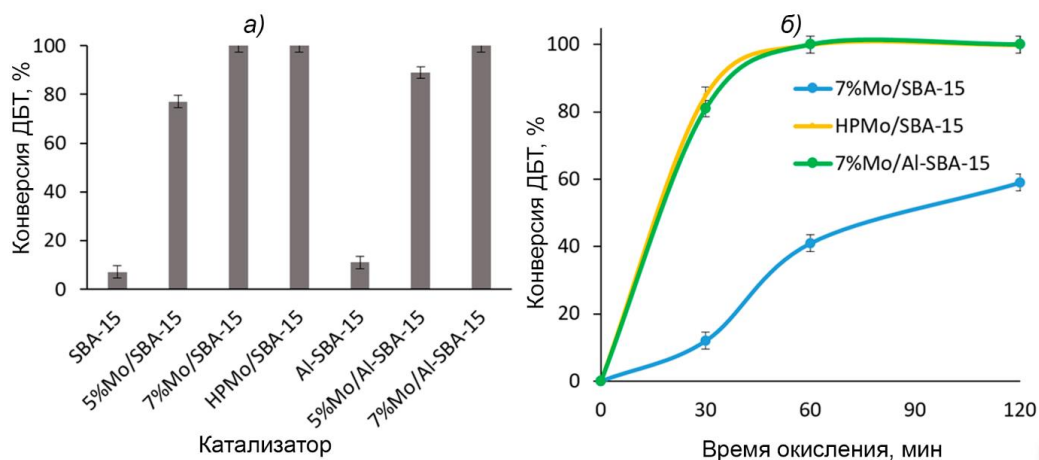
Введение 1% по массе алюминия в структуру носителя позволяет увеличить кислотность катализатора с 0,384 ммоль  $\text{NH}_3/\text{г}$  для 7%Mo/SBA-15 до 0,431 ммоль  $\text{NH}_3/\text{г}$  для 7%Mo/Al-SBA-15 (рис. 3б).



**Рисунок 3.** а) изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота; б) кривые термопрограммируемой десорбции аммиака для катализаторов.

Три из синтезированных катализаторов в условиях проведения процесса позволяют достичь исчерпывающего окисления дибензотиофена: 7% Mo/SBA-15,  $\text{HPMo/SBA-15}$ , 7% Mo/Al-SBA-15. Как видно из рисунка 4а, при дозировке катализатора 0,5% разницы между катализаторами 7% Mo/SBA-15 и 7% Mo/Al-SBA-15 нет, при этом разница становится заметной при уменьшении дозировки вдвое (рис 4б). В этих условиях отчетливо прослеживается роль алюминия, так как его наличие в структуре катализатора способствует ускорению окисления. Это связано с тем, что введение алюминия в состав носителя повышает его кислотность и, таким образом, способствует координации дибензотиофена, являющегося основанием Льюиса. Таким образом, введение в носитель кислотных центров позволяет добиться полного окисления дибензотиофена при меньших дозировках катализатора. При уменьшении дозировки катализатора в 2 раза катализатор  $\text{HPMo/SBA-15}$  также сохраняет свою активность и позволяет достичь исчерпывающего окисления субстрата.



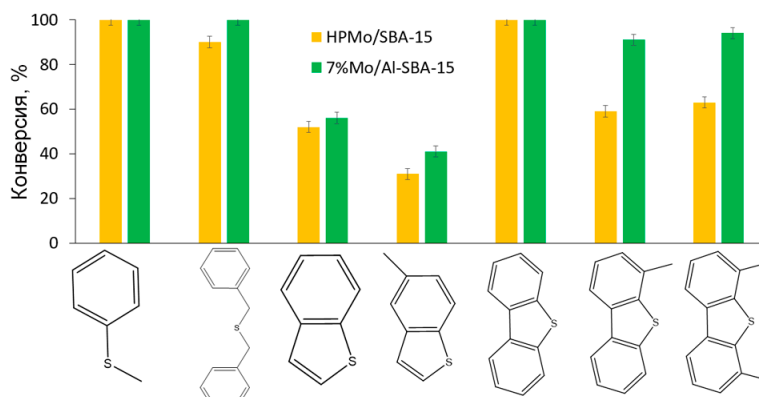


**Рисунок 4.** Влияние природы катализатора на конверсию дибензотиофена. Условия окисления: (а) 60°C, 30 мин, 0.5%масс. дозировка катализатора, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S=6:1 (мольн.); (б) 60°C, 0.25%масс. дозировка катализатора, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S=6:1 (мольн.)

Реакционная способность анализируемых серосодержащих субстратов убывает в следующем ряду метилфенилсульфид > дибензотиофен > дибензилсульфид > диметилдибензотиофен > метилдибензотиофен > бензотиофен > метилбензотиофен (рис. 5). Указанная зависимость сопряжена с двумя основными факторами: электронной плотностью на атоме серы (чем выше электронная плотность, тем легче протекает окисление), а также стерическими факторами и доступностью электронной плотности на атоме серы. Значительно более низкая конверсия БТ в реакциях окисления связана с меньшей электронной плотностью на атоме серы по сравнению с другими субстратами<sup>1</sup>.

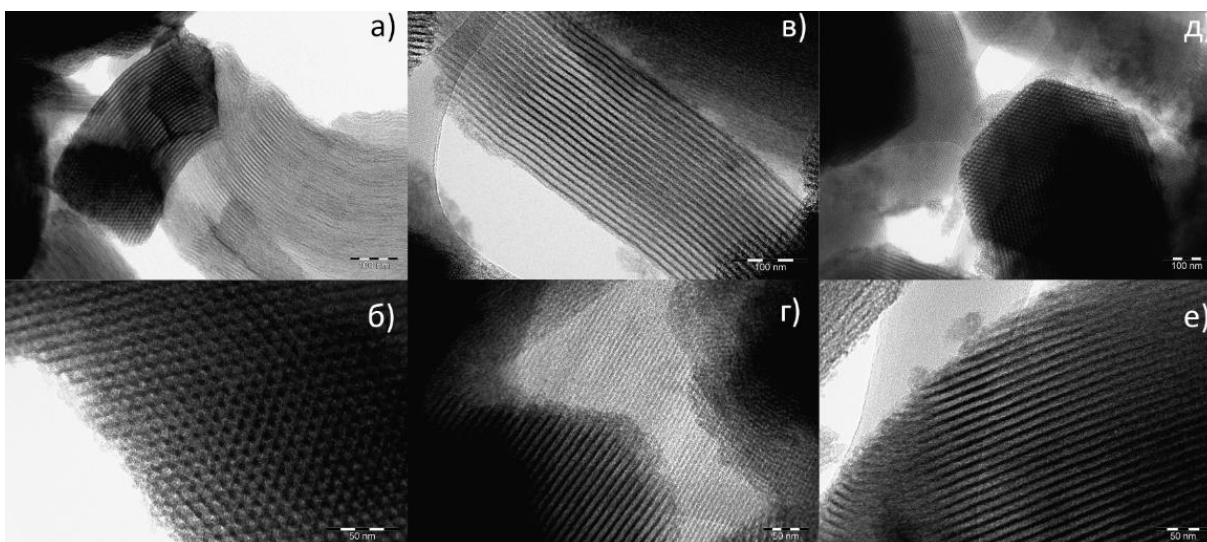
Для катализатора HPMo/SBA-15 характерно, что окисление разветвленных производных дибензотиофена и дибензилсульфида затруднено, что связано с меньшим размером пор катализатора и возникающими стерическими трудностями. Таким образом, следует отметить, что подход, связанный с модификацией носителя путем увеличения его кислотности позволяет не только синтезировать более доступный катализатор за счет использования более доступных предшественников при синтезе, но и способствует лучшей диффузии стерически затрудненных сероорганических молекул к активным центрам катализатора за счет использования в качестве активной фазы оксида молибдена.

<sup>1</sup> Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., and Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // Catalysts. 2018. Vol. 8, № 9



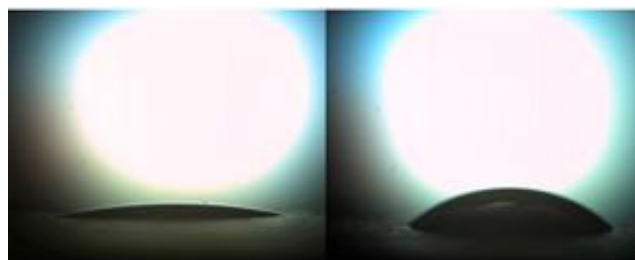
**Рисунок 5.** Окисление различных серосодержащих субстратов. Условия окисления: (а) 60°C, 30 мин, 0.5% масс. дозировка катализатора, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:S=6:1 (мольн.)

*Катализаторы на основе SBA-15. Влияние гидрофобности носителя.* Несмотря на высокую активность катализаторов на основе мезопористых силикатов, содержащих в качестве активной фазы оксид молибдена, в процессе окисления происходит достаточно быстрая дезактивация катализатора, связанная с адсорбцией полярных продуктов окисления: сульфоксиды и сульфоны образуют водородные связи с силанольными группами, что затрудняет диффузию неполярного субстрата к активным центрам. Одним из подходов, направленных на увеличение срока службы катализатора, является использование носителя с гидрофобными свойствами, в порах которого минимизирована адсорбция продуктов окисления серосодержащих соединений. В работе исследовано влияние гидрофобности катализатора на его активность и срок службы. Для введения в состав катализатора гептамолибдат-аниона использовали аммонийные фрагменты H<sub>3</sub>N<sup>+</sup> либо триэтиламинорные Et<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, привитые на поверхность SBA-15 путем ковалентного связывания. Первый тип получали по реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана с гидроксильными группами на поверхности SBA-15 с последующим протонированием аминогрупп. Носитель Et<sub>3</sub>N-SBA-15 синтезировали по реакции 3-хлорпропилтриэтоксисилана с силанольными группами на поверхности SBA-15 с последующей кватернизацией триэтиламина. Согласно результатам элементного анализа, фактические значения содержания молибдена хорошо коррелируют с расчетными, которые далее используются при обозначении катализаторов. На микрофотографиях ПЭМ носителя и катализаторов отчетливо видны упорядоченные гексагональные поры, характерные для SBA-15, что свидетельствует о сохранении упорядоченной структуры после модификации носителя.



**Рисунок 6.** ПЭМ-микрофотографии SBA-15 (а,б), носителя Et<sub>3</sub>N-SBA-15 (в,г) и катализатора 10%Mo/Et<sub>3</sub>N-SBA-15 (д,е)

Смачиваемость поверхности в случае катализатора 10%Mo/H<sub>3</sub>N-SBA-15, выше, чем в случае катализатора 10%Mo/Et<sub>3</sub>N-SBA-15, расчетные краевые углы смачивания составляют 10° и 38° соответственно (рис. 7). Полученные данные свидетельствуют о том, что катализатор 10%Mo/Et<sub>3</sub>N-SBA-15 является более гидрофобным, что позволяет предположить, что данный катализатор должен меньше адсорбировать продукты окисления и дольше сохранять свою активность.

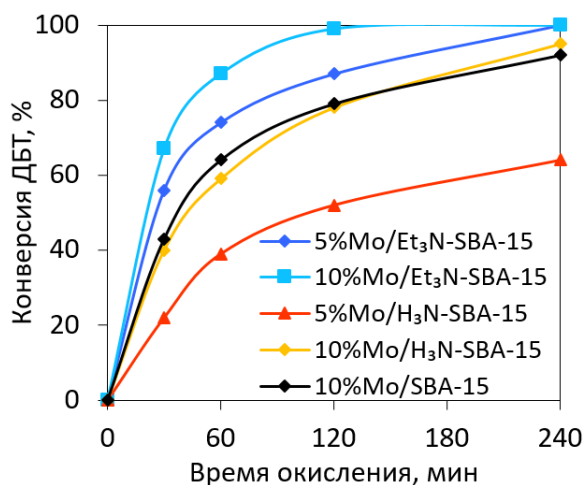


**Рисунок 7.** Краевой угол для капли воды на поверхности 10%Mo/H<sub>3</sub>N-SBA-15 (слева) и 10%Mo/Et<sub>3</sub>N-SBA-15 (справа)

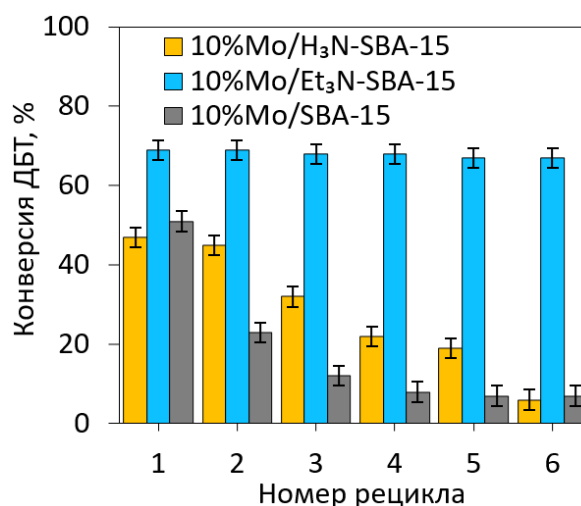
Катализаторы, содержащие 10% молибдена, более активны, чем их аналоги с содержанием молибдена 5% (рис. 8). Это может быть связано с тем, что при большем содержании металла образуется большее количество активных пероксокомплексов, которые окисляют ДБТ. За 2 часа окисления в присутствии 10%Mo/Et<sub>3</sub>N-SBA-15 удается достичь почти 100% конверсии ДБТ. Несмотря на меньшее содержание молибдена, конверсия ДБТ в присутствии 5%Mo/Et<sub>3</sub>N-SBA-15 выше по сравнению со значениями, полученными в присутствии 10%Mo/H<sub>3</sub>N-SBA-15. Данные результаты свидетельствуют о

том, что при прочих равных условиях, большую активность проявляют более гидрофобные катализаторы.

Катализатор 10%Mo/Et<sub>3</sub>N-SBA-15 сохраняет свою активность в течение шести циклов окисления без регенерации, тогда как катализатор 10%Mo/H<sub>3</sub>N-SBA-15 теряет активность уже на третьем цикле (рис. 9). Эту тенденцию можно объяснить тем, что образующиеся в процессе окисления сульфоны адсорбируются в порах катализатора и затрудняют диффузию субстрата к активным центрам. Поэтому для поддержания активности катализатора необходимо его постоянно регенерировать путем промывки ацетоном от продуктов окисления.



**Рисунок 8.** Зависимость конверсии ДБТ от времени окисления. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S = 4:1, ω (кат.) = 0,5% масс., 80°C



**Рисунок 9.** Повторное использование катализатора. Условия окисления: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S = 4:1, ω (кат.) = 0,25% масс, 120 мин, 60°C

Таким образом показано, что разная природа катионов, используемых для иммобилизации активной фазы на поверхности SBA-15, влияет на гидрофобность катализатора, что в дальнейшем значительно влияет как на его активность, так и на ресурс работы до регенерации. Более гидрофобный катализатор проявляет большую активность в окислении дибензотиофена пероксидом водорода и обладает большим ресурсом работы до регенерации.

*Катализаторы на основе пористых ароматических каркасов.* Пористые ароматические каркасы представляют собой пример перспективных гидрофобных носителей за счет высокой площади поверхности, стабильности в условиях окисления и

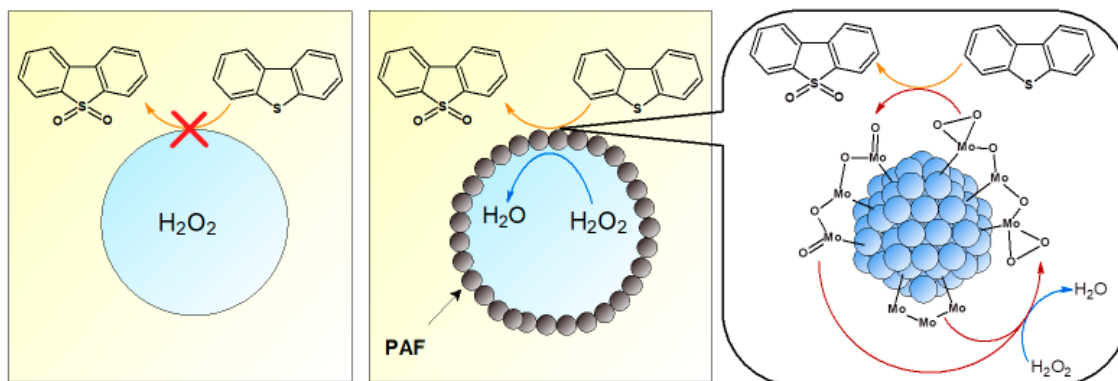
размерами пор, достаточными для диффузии исследуемых сероорганических соединений. Использование таких носителей должно облегчить процессы диффузии неполярных серосодержащих субстратов к активным центрам катализатора, что в свою очередь позволит смягчить условия окисления. Молибден- и вольфрамсодержащие пористые ароматические каркасы впервые были применены в качестве катализаторов окисления серосодержащих субстратов. Катализаторы получали путем пропитки носителя растворами карбониллов соответствующих металлов в ацетонитриле или мезитилене с последующим высушиванием образцов. Согласно результатам исследования текстурных свойств (табл. 2) при модификации носителя карбонилами металлов происходит снижение площади поверхности, что может быть следствием заполнения пор. При использовании карбонила молибдена площадь поверхности снижается значительно с 383 до 79 м<sup>2</sup>/г по сравнению с модификацией карбониллом вольфрама. Данный факт, по-видимому, связан с количеством наносимого металла, так как согласно результатам элементного анализа, массовое содержание молибдена составляет 9,44%, тогда как вольфрама 2,78% и 6,28% в зависимости от используемого растворителя (PAF-30-W(a) получен из раствора карбонила вольфрама в ацетонитриле, PAF-30-W(б) – из раствора в мезитилене). В целом, увеличение массовой доли металла приводит к более существенному снижению площади поверхности.

**Таблица 2.** Свойства катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.

Материал	Площадь поверхности (м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup> )	Общий объем пор (см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup> )	Размер частиц металла (нм)	Содержание металла (% вес.)
PAF-30	383	0,21	—	—
PAF-30-W(a)	210	0,12	4,5	2,78
PAF-30-W(б)	124	0,08	6,7	6,28
PAF-30-Mo	79	0,05	5,7	9,44

Ожидаемая высокая активность синтезированных катализаторов обусловлена несколькими причинами. Во-первых, из-за ароматической природы PAF-30, катализаторы будут располагаться в органической фазе, что повысит скорость протекания реакций окисления. Во-вторых, большая площадь поверхности PAF позволит повысить эффективность адсорбции как пероксида водорода, так и субстратов, что приведет к

быстрому образованию активной фазы катализаторов и быстрому превращению сульфидов в соответствующие сульфоны (рис. 10).

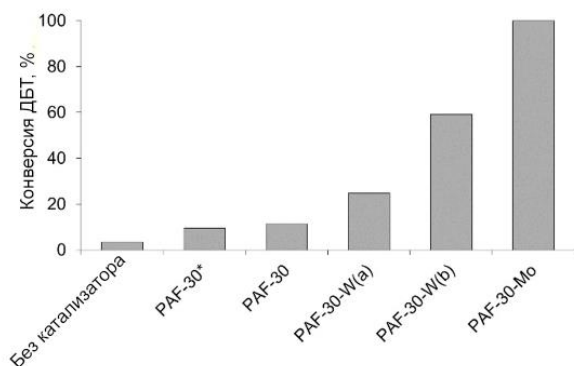


**Рисунок 10.** Конверсия ДБТ на гетерогенном молибденсодержащем катализаторе в двухфазных условиях.

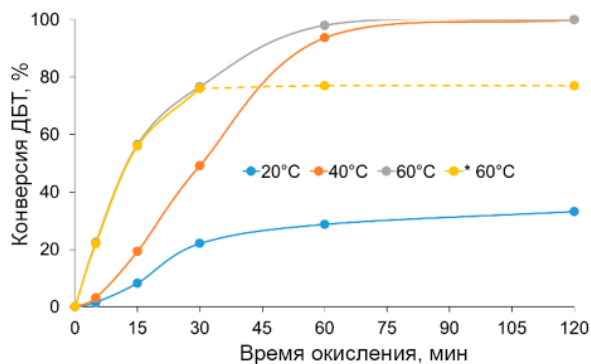
Наибольшая конверсия ДБТ получена в присутствии PAF-30-Mo; второй по величине результат был получен в присутствии PAF-30-W(6) (рис. 11). Конверсия ДБТ убывает с уменьшением содержания металлов в катализаторе.

Согласно результатам по варьированию температуры, процесс окисления начинает заметно протекать уже при комнатной температуре (рис. 12), что является преимуществом катализаторов на основе пористых ароматических каркасов по сравнению с аналогами на основе полярных силикатов. В присутствии катализатора удается достичь 100% конверсии ДБТ уже при температуре 40°C за 2 ч окисления, а увеличение температуры до 60°C позволяет уменьшить время реакции до 1 ч. Следует отметить, что удаление катализатора из реакционной смеси приводит к остановке реакции окисления. Это также подтверждает, что реакция протекает в порах PAF-30, подчеркивая его значение в процессе окислительного обессеривания. Значения TOF для катализатора на 15-ой минуте реакции и температурах 20, 40 и 60°C составили соответственно 68, 157 и 460 ч<sup>-1</sup>.





**Рисунок 11.** Влияние природы катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: 5 мл раствора ДБТ в додекане (500 ppm) 0,5% масс. дозировка катализатора,  $H_2O_2 : S = 6:1$  (мольн.), 2 ч, 60°C.



**Рисунок 12.** Зависимость конверсии ДБТ от времени реакции при различных температурах. Условия окисления: 0,25% масс. PAF-30-Mo,  $H_2O_2 : S = 6:1$  (мольн.), желтая пунктирная линия – сепарация катализатора из реакционной смеси.

Таким образом, описан первый пример использования катализаторов на основе пористых ароматических каркасов для окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода. Синтезированные каталитические системы обладают потенциалом благодаря высокой активности в окислительных реакционных средах при пониженных температурах, легкому отделению от продуктов реакции и высокому сродству к ароматическим веществам за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий. Важно, что пористые ароматические каркасы устойчивы в сильно окислительных средах, однако открытым остается вопрос о выщелачивании металлов в процессе реакции.

*Гетерогенные комбинированные каталитические системы.* В присутствии синтезированных катализаторов для достижения 100% конверсии дибензотиофена требуется длительное время окисления (>1 ч), что затрудняет масштабирование такого процесса и усложняет его аппаратное оформление. С целью уменьшения времени реакции, необходимой для достижения 100% конверсии ДБТ в работе применяли подход, заключающийся в сочетании двух типов активных центров – кислот Бренстеда и соединений молибдена в составе катализатора. Для этого синтезировали катализатор на основе SBA-15, содержащий фрагмент никотиновой кислоты, ковалентно связанной с поверхностью носителя, а также остаток фосфорномолибденовой кислоты. Для синтеза катализатора исходный SBA-15 модифицировали 3-хлорпропилтриэтоксисиланом с получением Cl-SBA-15 с последующей кватернизацией никотиновой кислотой. Дальнейшая реакция анионного обмена с раствором фосфорномолибденовой кислоты

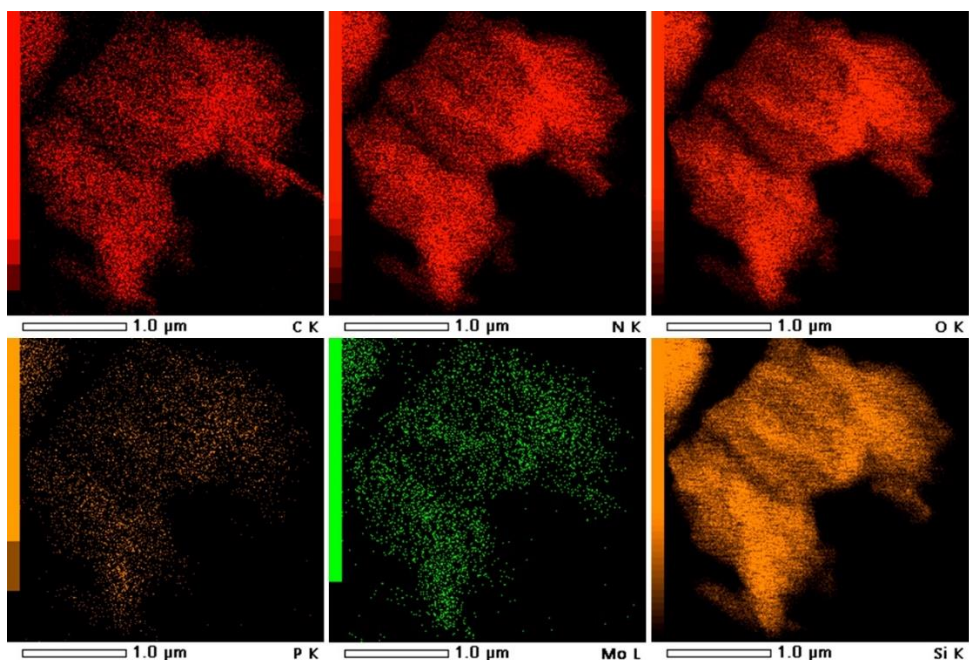
приводит к целевому НРМо/NA-SBA-15. Полученный катализатор содержит два активных центра: анион фосфорномолибденовой кислоты, образующий активные пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода, и карбоксильную группу, реагирующую с упомянутым выше окислителем и дающую активную надкислоту. Карбоксильная группа также может координировать серосодержащие соединения, являющиеся основаниями Льюиса. Итак, катион никотиновой кислоты выполняет несколько функций: как каталитически активный центр, как координационный центр для субстрата, а также как блок связывания аниона фосфорномолибденовой кислоты посредством образования ионной связи, предотвращая выщелачивание активных центров катализатора. Результаты элементного анализа подтверждают предполагаемый состав катализатора (табл. 3). Следует отметить, что содержание молибдена в катализаторах после 10 циклов окисления-регенерации резко снижается для НРМо/SBA-15, что свидетельствует о вымывании активных центров катализатора. Имобилизация посредством химической связи в НРМо/NA-SBA-15 предотвращает выщелачивание активных центров катализатора.

**Таблица 3.** Содержание молибдена и хлора по данным элементного анализа.

Образец	Расчетные значения, % масс.		Найдено количество, % масс.	
	<i>Mo</i>	<i>Cl</i>	<i>Mo</i>	<i>Cl</i>
NA-SBA-15	-	3,00	-	2,90
0,5НРМо/NA-SBA-15	2,00	-	1,98	0,18
НРМо/NA-SBA-15	4,00	-	3,78	0,17
НРМо/SBA-15	7,00	-	6,90	-
НРМо/NA-SBA-15 (после 10 циклов регенерации)	4,00	-	3,71	0,15
НРМо/SBA-15 (после 10 циклов регенерации)	7,00	-	2,95	-

Изображения картирования (рис. 13) для катализатора НРМо/NA-SBA-15 выявили равномерное распределение элементов Si, O, N, C, P и Mo, что указывает на успешное включение как фрагментов никотиновой, так и фосфорномолибденовой кислоты.

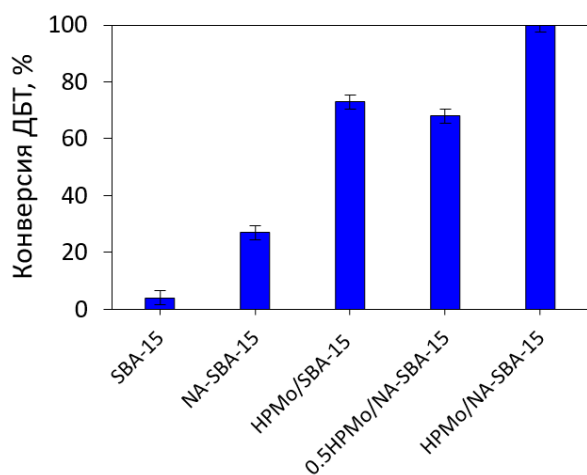




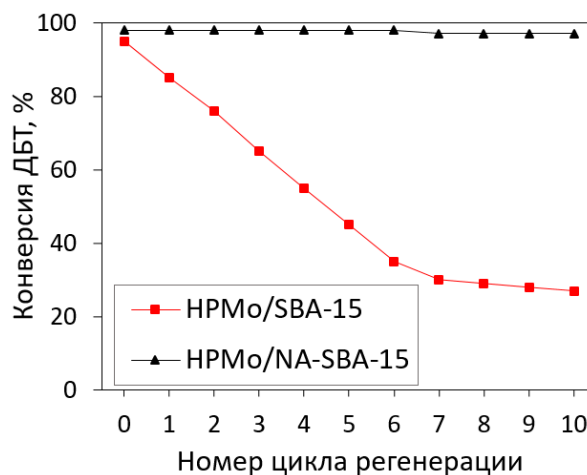
**Рисунок 13.** Элементное картирование HPMo/NA-SBA-15

Согласно результатам каталитических экспериментов, за 5 минут окисления в присутствии NA-SBA-15 удастся достичь конверсии ДБТ 30%. Катализатор HPMo/SBA-15 проявляет большую активность и обеспечивает конверсию ДБТ 75%. Сочетание активных центров никотиновой кислоты с фосфомолибдатом в синтезированном катализаторе HPMo/NA-SBA-15 и позволяет полностью окислить ДБТ до сульфона за 5 минут (рис. 14).

Испытания катализаторов после регенерации свидетельствуют о вымывании фосфорномолибденовой кислоты в случае HPMo/SBA-15 (рис. 15). После окисления ДБТ катализатор отделяли от реакционной смеси, отмывали от адсорбированных сульфонов ацетоном и сушили при 100°C. Для обоих катализаторов было проведено 10 реакционных циклов. В присутствии HPMo/SBA-15 конверсия ДБТ значительно снижается после каждого цикла окисления, что свидетельствует о выщелачивании активных центров в условиях окисления. В то же время существенных изменений конверсии ДБТ в присутствии HPMo/NA-SBA-15 не наблюдалось.



**Рисунок 14.** Влияние природы катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: 5 мин, 6:1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S (мольн.), 80°C, дозировка катализатора 0,5% масс.



**Рисунок 15.** Влияние регенерации катализаторов на конверсию ДБТ. Условия окисления: 10 мин, 6:1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S (мольн.), 80°C, дозировка катализатора 0,5% масс.

Таким образом, впервые синтезированы и применены для высокоэффективного окисления ДБТ пероксидом водорода комбинированные катализаторы на основе мезопористого SBA-15. Сочетание двух активных центров: карбоксильных групп никотиновой кислоты и фрагментов фосфорномолибденовой кислоты в синтезированном катализаторе HPMo/NA-SBA-15 значительно повышает его активность. Это позволяет существенно снизить время реакции и достигать полного окисления ДБТ за 5 минут при 80°C. Предложенный подход не только повышает активность получаемого катализатора, но и позволяет предотвратить вымывание активных центров, позволяя использовать такие катализаторы в течение не менее 10 циклов окисления-регенерации.

### **Каталитические системы для окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха**

*Применение полиоксометаллатов в качестве катализаторов аэробного окисления сероорганических соединений.* Выбор катализатора для процесса окислительного обессеривания зависит от ряда параметров, среди которых ключевым является тип используемого окислителя. Учитывая постоянный рост содержания серы в углеводородном сырье, наиболее интересным с практической точки зрения является применение кислорода воздуха, который является наиболее доступным из известных окислителей. Полиоксометаллаты (ПОМ) типа Андерсона зарекомендовали себя как эффективные катализаторы окисления серосодержащих соединений молекулярным

кислородом. В настоящей работе были синтезированы ПОМ типа Андерсона с целью изучения окисления модельных смесей серосодержащих соединений кислородом воздуха в их присутствии. Было исследовано влияние природы центрального гетероатома в полианионе  $[X^{(III)}Mo_6O_{24}H_6]^{y-}$ , где  $X = Cr, Fe, Co$ , а также изучено влияние условий проведения процесса на конверсию ДБТ. Полученные результаты фактического содержания металлов в катализаторе, согласно результатам элементного анализа, согласуются с теоретически рассчитанными значениями (табл. 4).

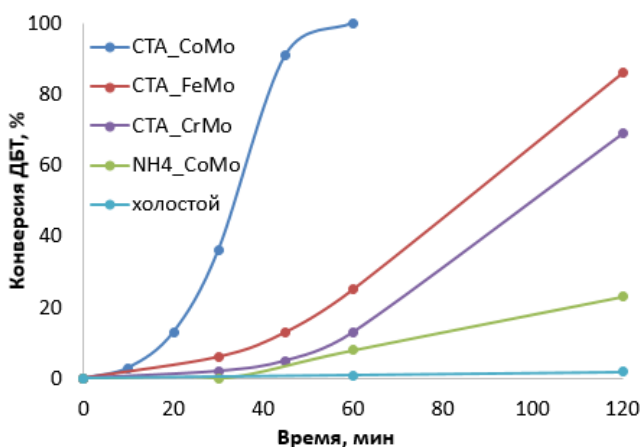
**Таблица 4.** Содержание молибдена и гетероатома в катализаторе согласно результатам элементного анализа.

Полиоксометаллат	Рассчитанные значения, % масс.		Фактические значения, % масс.	
	<i>Молибден</i>	<i>Гетероатом</i>	<i>Молибден</i>	<i>Гетероатом</i>
$(NH_4)_3H_6CrMo_6O_{24}$	53,7	4,8	51,48±0,09	4,57±0,09
$(NH_4)_3H_6FeMo_6O_{24}$	53,5	5,2	52,86±0,11	4,89±0,08
$(NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24}$	53,4	5,5	53,22±0,10	5,21±0,11
$(C_{19}H_{42}N)_3H_6CrMo_6O_{24}$ (CrMo)	30,8	2,8	29,97±0,10	2,53±0,07
$(C_{19}H_{42}N)_3H_6FeMo_6O_{24}$ (FeMo)	30,7	2,9	30,38±0,13	2,70±0,14
$(C_{19}H_{42}N)_3H_6CoMo_6O_{24}$ (CoMo)	30,7	3,1	30,48±0,08	2,98±0,08

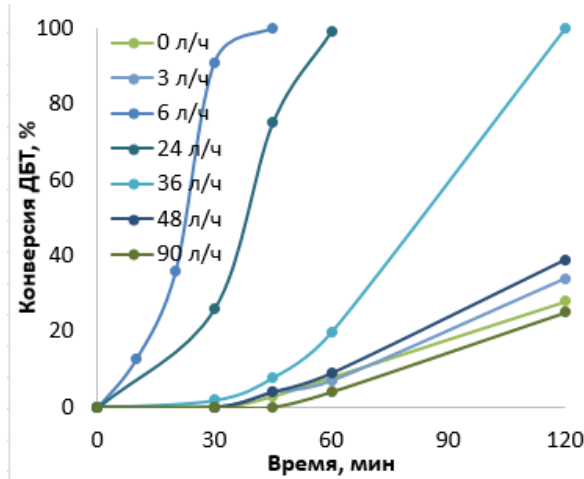
Полного окисления ДБТ до сульфона можно достичь уже при 120°C в присутствии синтезированных катализаторов, содержащих катионы цетилтриметиламмония (рис. 16). Для сравнения, при окислении воздухом в отсутствие катализатора конверсия ДБТ составляет 3%, а в присутствии аммонийной формы катализатора  $((NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24})$  (обозначено как  $(NH_4)CoMo$ ) конверсия ДБТ составляет 23% за 2 часа. В присутствии катализатора  $CoMo$ , содержащего катион цетилтриметиламмония, можно добиться полного окисления ДБТ за 1 час. Скорость окисления ДБТ снижается в ряду катализаторов  $CoMo > FeMo > CrMo$ .

При проведении процесса в открытой системе важным параметром является скорость барботажного воздуха, что оказывает влияние на эффективность диффузии кислорода в реакционный объем (рис. 17). Значения конверсии ДБТ при изменении скорости потока воздуха проходят через максимум при значении 6 л/ч. По-видимому, при высокой скорости барботирования кислород, поступающий в систему, не успевает диффундировать к границе раздела фаз, что приводит к снижению конверсии ДБТ. При скорости подачи воздуха ниже 3 л/ч скорость окисления также снижается, что может быть следствием недостатка окислителя. При отсутствии барботирования воздуха в

реакционную систему и окисления ДБТ только за счет воздушной фазы над модельной смесью также наблюдается низкая скорость окисления, свидетельствующая о важности распределения воздуха в модельной смеси для минимизации фазовых ограничений.



**Рисунок 16.** Зависимость конверсии ДБТ от природы гетероатома (120°C, S:катализатор = 30:1(моль/моль), 6 л/ч скорость потока воздуха).



**Рисунок 17.** Зависимость конверсии ДБТ от скорости потока воздуха. (120°C, S:катализатор CoMo 30:1 (моль/моль).

Таким образом, катализаторы, представляющие собой полиоксометаллаты типа Андерсона, способны окислять серосодержащие соединения кислородом воздуха в мягких условиях за короткий промежуток времени до 1 часа. Катализатор CoMo стабилен в условиях окисления и сохраняет свою активность в течение не менее 5 циклов окисления-регенерации.

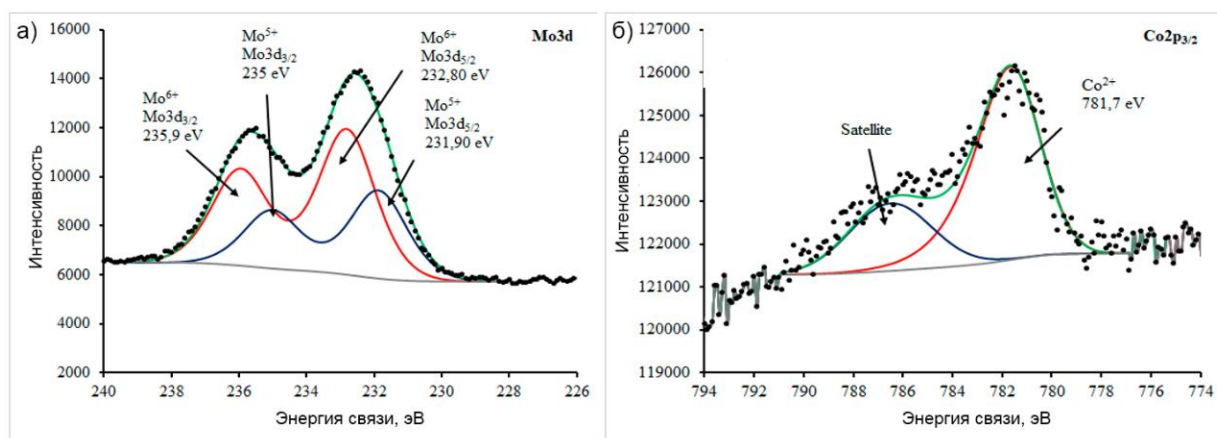
*Иммобилизованные полиоксометаллаты в качестве катализаторов аэробного окисления сероорганических соединений.* С целью повышения эффективности полиоксометаллат типа Андерсона иммобилизовали на поверхности мезопористого силиката типа SBA-15. Использовали два метода иммобилизации ПОМ: пропитку и химическую прививку с предварительной модификацией поверхности носителя аминогруппой или N-метилимидазолом. Катализаторы CoMo/SBA и CTA-CoMo/SBA были синтезированы методом пропитки, включающим пропитку и соосаждение из аммонийной соли или из соли, содержащей цетилтриметиламмоний катион, соответственно. Модификацию поверхности мезопористого материала проводили по стандартным методикам с использованием следующих линкеров: (3-аминопропил)

триэтоксисилана и продукта алкилирования (3-хлорпропил) триэтоксисилана и N-метилимидазола. Так, материалы с ковалентно связанными катионами аммония и имидазолия были синтезированы методом химической прививки с последующей иммобилизацией полиоксометаллата типа Андерсона с получением катализаторов CoMo-NH<sub>3</sub>-SBA и CoMo-0,5IL-SBA соответственно. Хорошая сходимость расчетных значений массовой доли молибдена и полученных фактически методом элементного анализа подтверждает состав синтезированных катализаторов (табл. 5).

**Таблица 5.** Элементный анализ полученных катализаторов.

Образец	Молибден, масс. %		Кобальт, масс. %		ПОМ, масс. %
	Расчет	Факт	Расчет	Факт	
CoMo/SBA	16,01	15,93	1,64	1,59	27,62
СТА-CoMo/SBA	16,85	16,52	1,72	1,64	28,49
CoMo-NH <sub>3</sub> -SBA	16,36	16,27	1,67	1,65	28,66
CoMo-0.5IL-SBA	16,22	16,11	1,66	1,60	27,79
CoMo-0.5IL-SBA (рег.)		16,08		1,59	27,62

Химическое состояние и состав поверхности катализатора CoMo-0,5IL-SBA установлены методом РФЭС. Дублет в области электронов Mo3d (рис. 18а) можно разделить на две составляющие, которые можно соотнести с состояниями Mo<sup>5+</sup> с положением пика Mo3d<sub>5/2</sub> 231,9 эВ и Mo<sup>6+</sup> с максимумом указанной линии 232,8 эВ. В спектре Co 2p<sub>3/2</sub> (рис. 18б) наблюдаются два пика: первый из которых можно отнести к пику Co<sup>2+</sup> 781,7 эВ, а второй – к характерному спутнику.

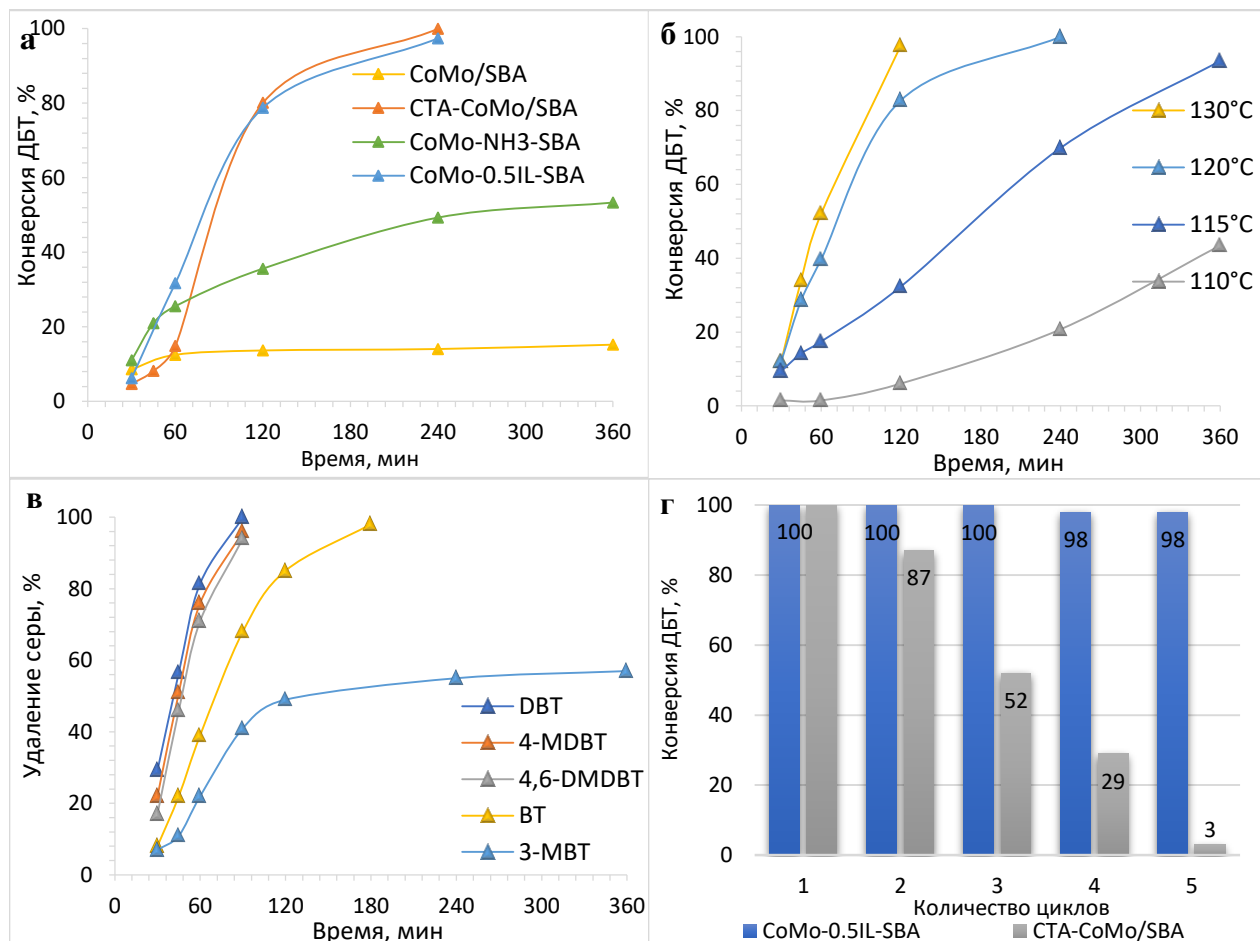


**Рисунок 18.** РФЭС-спектры CoMo-0,5IL-SBA: (а) спектры Mo3d, (б) спектры Co2p.

Катализатор, полученный пропиткой из аммонийной формы ПОМ, CoMo/SBA практически не проявляет активности при окислении ДБТ (рис. 19а). Сравнительно высокую активность проявляет катализатор СТА-CoMo/SBA, приготовленный методом

соосаждения, в присутствии которого за 4 ч достигается 100%-ая конверсия ДБТ. Конверсия ДБТ в присутствии катализатора, содержащего полиоксометаллат, иммобилизованный на аминифункционализированной поверхности (CoMo-NH<sub>3</sub>-SBA), является относительно низкой (53% за 6 ч), тогда как в случае иммобилизации на поверхности, модифицированной N-метилимидазолом, (CoMo-0,5IL-SBA) полное удаление ДБТ было достигнуто через 4 часа. Значительное увеличение скорости реакции окисления в последнем случае, скорее всего, связано с гидрофобными свойствами катализатора, возникшими в результате модификации поверхности N-метилимидазолом, известным компонентом ионных жидкостей. Гидрофобность катализатора способствует массопереносу в многофазной реакционной среде. Повышение температуры интенсифицирует процесс окисления (рис. 19б), что, по-видимому, может быть связано с увеличением скорости образования алкилпероксидов. Полное окисление ДБТ до сульфона достигается за 2 ч при 130°C и за 4 ч при 120°C. При повышении дозировки катализатора с 0,06% до 0,2% масс. ДБТ и его алкилпроизводные удается окислить до сульфонов за 90 мин, тогда как в случае бензотиофена (БТ) 100% конверсии удается достичь за 180 мин (рис. 19в). Различие в скорости окисления различных сероорганических соединений может быть обусловлено стерическими факторами и электронной плотностью на атоме серы, показатели которой уменьшаются в следующем порядке: 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) (5,760) > 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ) (5,759) > ДБТ (5,758) > БТ (5,739) > 3-метилбензотиофен (3-МБТ) (5,732). Катализаторы CoMo-0,5IL-SBA и СТА-CoMo/SBA после реакции регенерировали и использовали повторно (рис. 19г). При повторном использовании СТА-CoMo/SBA наблюдается снижение его активности, что связано с вымыванием активной фазы в процессе окисления из-за относительно слабого взаимодействия активных центров с материалом носителя. Установлено, что активность катализатора CoMo-0,5IL-SBA сохраняется в течение пяти циклов без существенных изменений в конверсии ДБТ. Текстуальные характеристики CoMo-0,5IL-SBA претерпевают незначительные изменения: площадь поверхности и объем пор составляют для свежего катализатора 198 м<sup>2</sup>/г и 0,41 см<sup>3</sup>/г, а для регенерированного после 5 циклов окисления: 157 м<sup>2</sup>/г и 0,27 см<sup>3</sup>/г соответственно, что может быть связано частичным заполнением пор адсорбированными продуктами

окисления за счет неполной регенерации. Вместе с тем, сходимость массового содержания молибдена и кобальта по результатам элементного анализа свидетельствует о прочном связывании полиоксометаллата с поверхностью носителя.

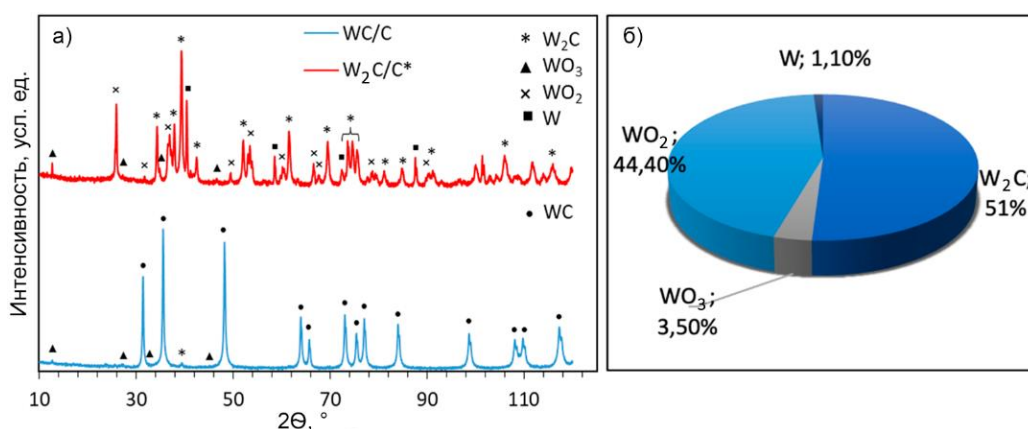


**Рисунок 19.** (а) Влияние природы катализатора на конверсию ДБТ (120°C, 0,06 масс. %); (б) Влияние температуры реакции на конверсию ДБТ (0,06 масс. %); (в) Влияние природы серосодержащего субстрата на его конверсию (120°C, 0,2 масс. %); (г) Регенерация CoMo-0,5IL-SBA и СТА-CoMo/SBA (120°C, 0,2 масс. %, 120 мин)

Таким образом, впервые синтезированы и применены для аэробного окисления серосодержащих соединений гетерогенные катализаторы, содержащие полиоксометаллат типа Андерсона, на основе мезопористого SBA-15. Способ иммобилизации оказывает значительное влияние не только на активность катализатора, но и на его срок службы. Использование имидазольных фрагментов, ковалентно связанных с поверхностью носителя, позволяет эффективно удерживать ПОМ, вследствие чего катализатор сохраняет свою активность в течение не менее 5 циклов окисления-регенерации.



*Применение карбида вольфрама в качестве катализатора аэробного окисления сероорганических соединений.* Возможность масштабирования и применения разрабатываемых каталитических систем в практических целях существенно зависит от доступности исходных компонентов, а также простоты синтеза катализатора. В работе впервые исследовали аэробное окисление ДБТ в присутствии карбида вольфрама, полученного микроволновым методом, позволяющим синтезировать карбид всего за 15 мин. Этот простой, высокоэффективный и в то же время быстро синтезируемый катализатор открывает широкие перспективы для разработки новых подходов к аэробному окислительному обессериванию. Целевой катализатор синтезировали в две стадии. На первом этапе СВЧ-методом был получен карбид вольфрама WC/C, а на втором этапе проводили активацию путем окисления полученного карбида кислородом воздуха с получением целевого катализатора  $W_2C/C^*$ , содержащего оксид вольфрама в промежуточной степени окисления, наличие которого необходимо для активации кислорода. Рентгенограмма РФА образца WC/C содержит в основном дифракционные пики от монокарбида вольфрама (WC) с малоинтенсивными сигналами дикарбида вольфрама и гидровольфрама (рис. 20). Рентгенограмма образца  $W_2C/C^*$  включает смешанные фазы субкарбида вольфрама ( $W_2C$ ), диоксида вольфрама ( $WO_2$ ) и гидровольфрама ( $H_2WO_4 \cdot H_2O$ ). Содержание фаз  $W_2C$  и  $WO_2$  в образце составило 51 и 44,4 % соответственно (рис. 20б).

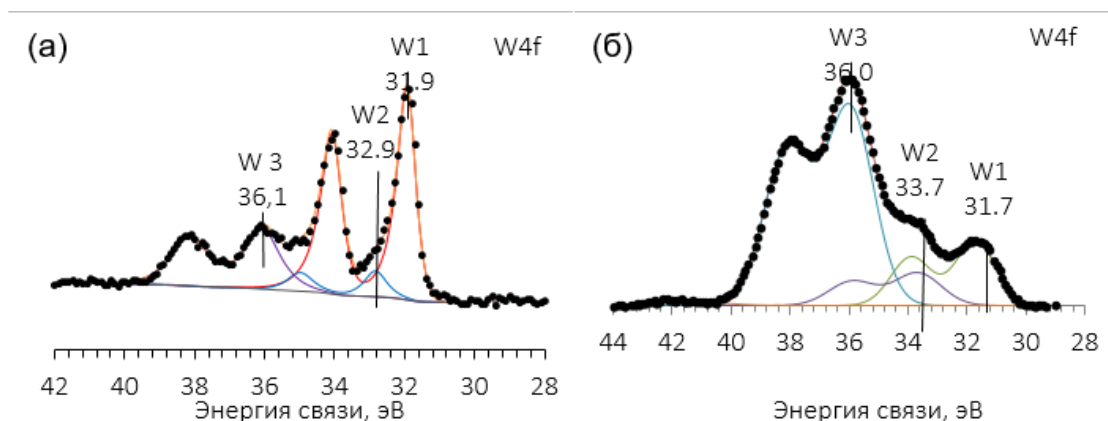


**Рисунок 20.** Рентгенограммы образцов (а) и количественный анализ подобранных по профилю пиков  $W_2C/C^*$  (б).

Согласно результатам анализа РФЭС (рис. 21), спектр W4f представляет собой комбинацию трех состояний вольфрама с энергиями связи пиков W4f<sub>7/2</sub>, близкими к 31,9



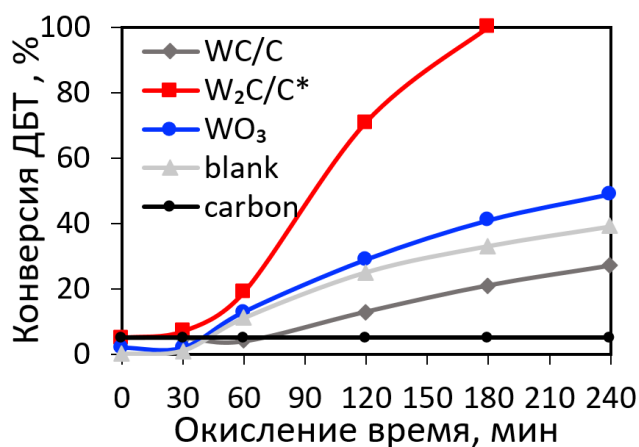
(W1), 32,9 (W2) и 36,1 (W3) эВ для синтезированного образца и 31,7 (W1), 33,6 (W2) и 36,1 (W3) эВ для активированного образца. Форма W1 может быть связана с вольфрамом в составе карбида  $WC_x$ . Состояние W3 можно отнести к окисленному вольфраму  $W^{6+}$ , а W2 является промежуточным и может представлять собой частично окисленный вольфрам (например,  $W^{4+}$ ). При этом после процесса активации происходит изменение поверхностного слоя образца карбида вольфрама. После окисления содержание вольфрама в форме карбида значительно снижается (с 60% до 19%), а количество окисленных форм вольфрама также увеличивается.



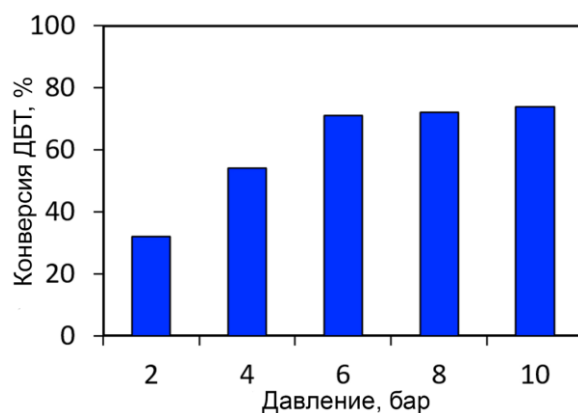
**Рисунок 21.** Спектры РФЭС областей W4f для катализаторов WC/C (а) и W<sub>2</sub>C/C\* (б).

Только активированный карбид вольфрама проявляет каталитическую активность в аэробном окислении дибензотиофена (рис. 22). В то же время карбид без активации (WC/C), показывает результаты хуже контрольного опыта без катализатора. Этот эффект, возможно, указывает на то, что вольфрам окисляется в условиях реакции, что приводит к расходу окислителя и снижению скорости окисления субстрата. Следует отметить, что оксид вольфрама  $WO_3$  практически не проявляет активности в аэробном окислении; в присутствии оксида вольфрама (VI) степень превращения ДБТ близка к наблюдаемой в контрольном опыте без катализатора. Отметим, что в условиях опыта в присутствии углерода результаты несколько хуже, чем в контрольном опыте, что, по-видимому, может быть связано с распадом образующихся радикалов на поверхности углерода из-за его окисления. Результаты эксперимента с углеродом показывают, что ключевую роль в окислении соединения серы играет металлический центр – вольфрам. Это еще раз подчеркивает важность вольфрама в промежуточной степени окисления для активации кислорода. Варьирование соотношения окислитель : сера проводили путем изменения

давления воздуха (рис. 23). Следует отметить, что при минимальном давлении 2 бар мольное соотношение окислитель : сера составляет 17 : 1, тогда как для полного окисления дибензотиофена достаточно двукратного избытка окислителя. При этом по результатам изменения давления, конверсия ДБТ увеличивается с увеличением давления от 2 до 6 бар, что связано с увеличением растворимости кислорода в углеводородных фракциях при повышении давления. Это позволяет предположить, что в реакции окисления принимает участие только кислород, растворенный в модельном топливе. Дальнейшее повышение давления до 10 бар приводит лишь к незначительному увеличению конверсии ДБТ, что может быть связано с насыщением модельной смеси растворенным кислородом.



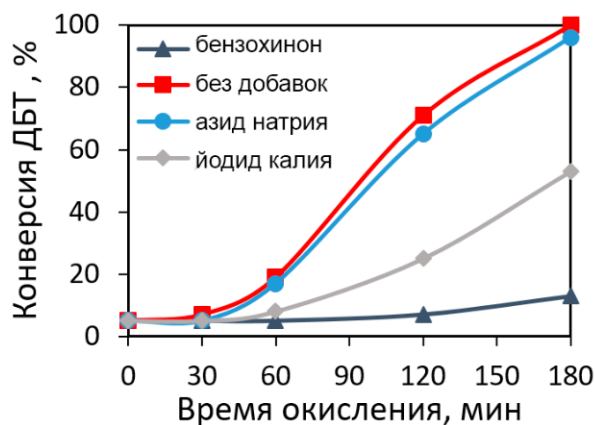
**Рисунок 22.** Активность катализаторов в аэробном окислении дибензотиофена. Условия окисления: 120°C, дозировка катализатора 0,5 масс. %, 6 бар.



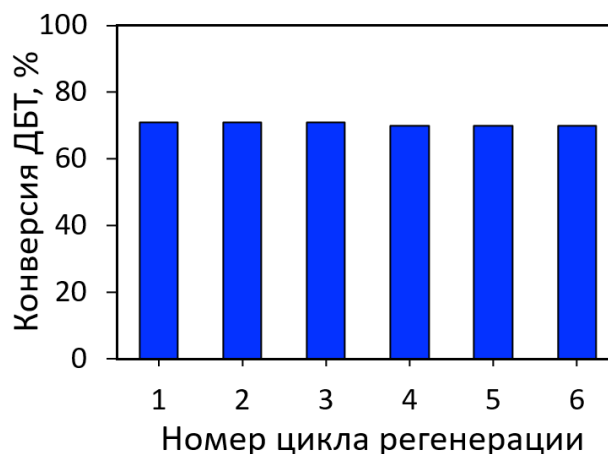
**Рисунок 23.** Влияние давления на конверсию ДБТ. Условия окисления: катализатор W<sub>2</sub>C/C\*, 0,5 масс. %, 120 °C, 2 ч.

Добавление в систему ловушек радикалов при проведении окисления позволяет определить образование радикалов в процессе реакции (рис. 24). Так, добавление йодида калия приводит к снижению конверсии ДБТ до 53%, что может свидетельствовать о возможном образовании гидроксильных радикалов в процессе окисления. Добавление азиды натрия, являющегося ловушкой для синглетного кислорода, в реакционную систему не влияет на окисление ДБТ. Добавление в систему бензохинона приводит к резкому снижению степени превращения ДБТ, что в свою очередь свидетельствует о том, что активация кислорода протекает преимущественно путем образования супероксидного радикала. Следует отметить, что существенного изменения активности катализатора после регенерации и повторного использования не наблюдается (рис. 25). Таким образом,

при активации происходят значительные изменения состава и структуры катализатора, тогда как при окислении модельных смесей таких изменений не наблюдается. Это также свидетельствует об устойчивости катализатора в процессе аэробного окислительного обессеривания и сохранении его активных центров.



**Рисунок 24.** Роль ловушки радикалов в окислении ДБТ. Условия окисления: катализатор  $W_2C/C^*$ , 0,5 масс. %,  $120^\circ C$ , 6 бар.



**Рисунок 25.** Окисление ДБТ в присутствии регенерированного катализатора. Условия окисления: катализатор  $W_2C/C^*$ , 0,5 масс. %,  $120^\circ C$ , 6 бар, 2 ч.

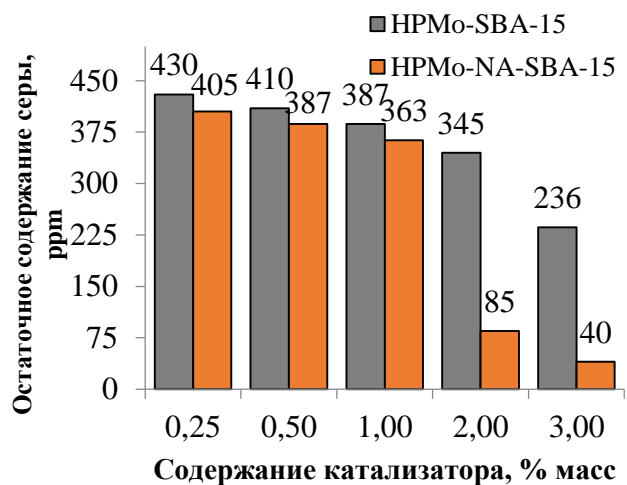
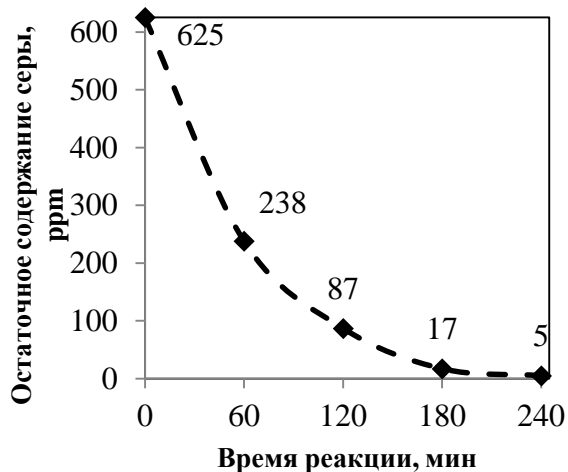
Таким образом, синтезированный катализатор позволяет достигать 100% конверсии ДБТ за 3 ч окисления при температуре  $120^\circ C$ . Важно отметить также, что синтез исследуемого в работе карбида занимает всего 15 мин, а стадия активации длится 2 ч. Этот результат недостижим для известных в настоящее время катализаторов, синтез которых занимает гораздо больше времени. Синтезированный катализатор  $W_2C/C^*$  показывает высокую стабильность и сохраняет свою активность не менее 6 циклов окисления/регенерации. Простота синтеза этого катализатора, доступность компонентов для синтеза, высокая активность и стабильность открывают широкие перспективы для его дальнейшего применения для аэробного окислительного обессеривания.

### **Окислительное обессеривание реальных образцов углеводородного сырья**

Синтезированные катализаторы и знания о закономерностях окисления модельных смесей, содержащих сероорганические субстраты, были использованы при проведении окислительного обессеривания реальных образцов нефти и нефтяных фракций.

*Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций.* При исследовании процесса окислительного обессеривания внимание исследователей в первую очередь

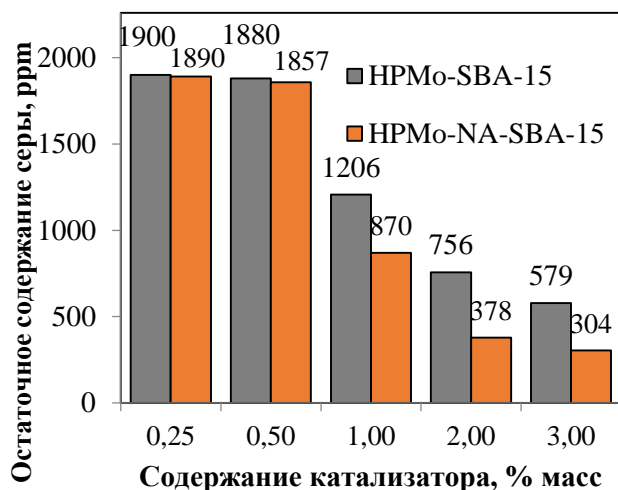
сосредоточено на светлых нефтяных фракциях, которые являются компонентами моторных топлив. Снижение содержания серы в наиболее дорогих светлых нефтяных фракциях потенциально может быть использовано небольшими нефтеперерабатывающими заводами, не имеющими комплекса гидроочистки, для выпуска ценных компонентов моторных топлив. Ниже приведены результаты окислительного обессеривания прямогонных бензиновой, керосиновой и дизельной фракций в присутствии двух катализаторов НРМо/SBA-15 и НРМо/NA-SBA-15. Окислительное обессеривание проводили в две стадии: на первой окисляли серосодержащие соединения в присутствии указанных катализаторов, а на второй – продукты окисления экстрагировали ацетонитрилом. Ультранизкого остаточного содержания серы (5 ppm) удается достичь в прямогонной бензиновой фракции за 4 ч окисления при температуре 60°C в присутствии разработанного комбинированного катализатора НРМо/NA-SBA-15 (рис. 26). При переходе к более тяжелым фракциям (керосиновой и дизельной) характер и природа серосодержащих субстратов изменяются: начинают преобладать не сульфиды и меркаптаны, а гетероароматические соединения – производные тиофена, бензо- и дибензотиофенов. Указанные соединения значительно труднее вступают в реакции окисления, что обусловлено пониженной электронной плотностью на атоме серы у данных соединений. Поэтому, как правило, для каждой фракции требуется подбор условий проведения процесса, которые позволяют проводить окисление всего спектра сероорганических субстратов, представленных во фракции. Варьирование количества катализатора при обессеривании керосиновой фракции показывает, что для обоих катализаторов остаточное содержание серы понижается с увеличением количества катализатора, что может быть следствием увеличения количества активных пероксокомплексов (рис. 27), а увеличение дозировки катализатора до 2 и 3% ведет к существенному улучшению результатов и позволяет достичь остаточного содержания серы 85 и 40 ppm.



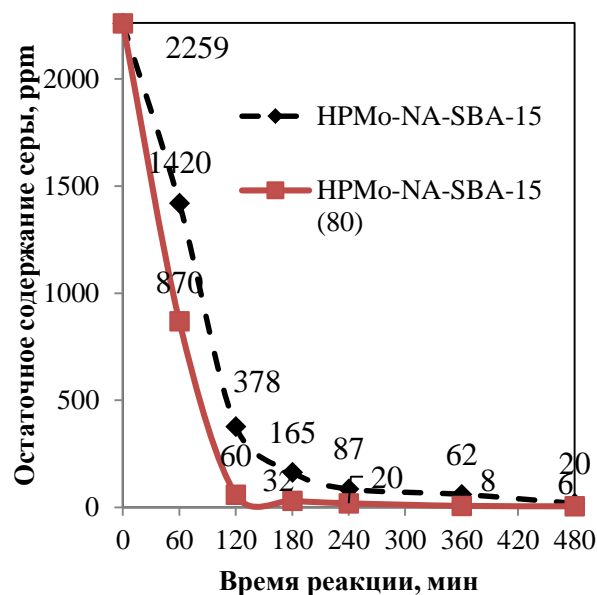
**Рисунок 26.** Окислительное обессеривание бензиновой фракции. Варьирование времени реакции. Условия:  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ , 120 мин, 1,0 масс.% катализатора HPMo/NA-SBA-15.

**Рисунок 27.** Окислительное обессеривание керосина. Варьирование дозировки катализатора. Условия:  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$ , 120 мин.

Аналогичная зависимость остаточного содержания серы от дозировки катализатора наблюдается и в случае обессеривания дизельной фракции (рис.28). При температурах  $60$  и  $80^{\circ}\text{C}$  проводили исследование влияния времени окисления на остаточное содержание серы (рис. 29). При указанных температурах основное количество серосодержащих соединений окисляется за первые 2 часа. Однако в случае с дизельной фракцией при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  не удастся достичь ультранизкого содержания серы даже через 8 ч протекания реакции (остаточное содержание серы составило 20 ppm). Увеличение температуры реакции до  $80^{\circ}\text{C}$  позволяет достигать содержания серы менее 10 ppm через 6 ч. Такой результат, по-видимому, связан с наличием в составе дизельной фракции алкилзамещенных производных бензо- и дибензотиофена, которые ввиду стерических затруднений существенно сложнее вступают в реакции окисления. Таким образом, для дизельной фракции также подобраны условия, позволяющие достигать минимального остаточного содержания серы:  $80^{\circ}\text{C}$ , мольное соотношение пероксид водорода : сера 4:1, 2,0 масс.% катализатора HPMo/NA-SBA-15, 6 ч.

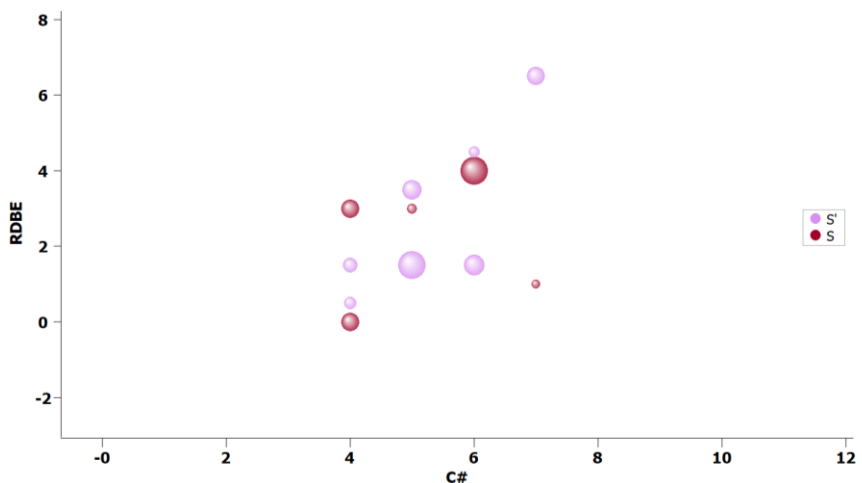


**Рисунок 28.** Окислительное обессеривание дизельной фракции. Варьирование дозировки катализатора. Условия: 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S = 4:1, 120 мин.

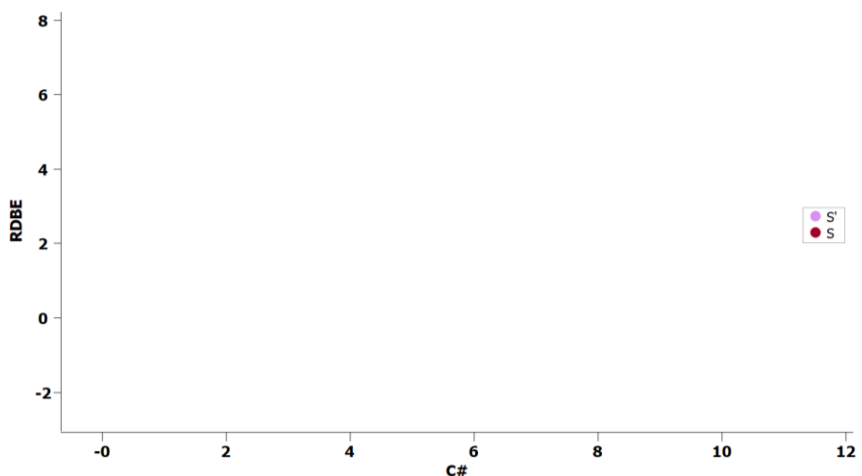


**Рисунок 29.** Окислительное обессеривание дизельной фракции. Варьирование времени реакции. Условия: 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : S = 4:1, 2,0 масс.% катализатора HPMo/NA-SBA-15.

С использованием метода газовой хроматографии с времяпролетной масс-спектрометрией высокого разрешения был проведен анализ состава серосодержащих соединений бензиновой и керосиновой фракций до и после окисления. В случае бензиновой фракции (рис. 30) сернистые соединения представлены углеводородами тиофенового ряда C<sub>(4+n)</sub>H<sub>(4+2n)</sub>S (RDBE = 3.5 – 4, C# = 4 – 6), а также насыщенными сернистыми соединениями (RDBE < 4, C# = 4 – 7). После окислительного обессеривания (рис. 31) ионы от данных соединений обнаружены не были, что говорит о высокой степени обессеривания бензинового топлива.

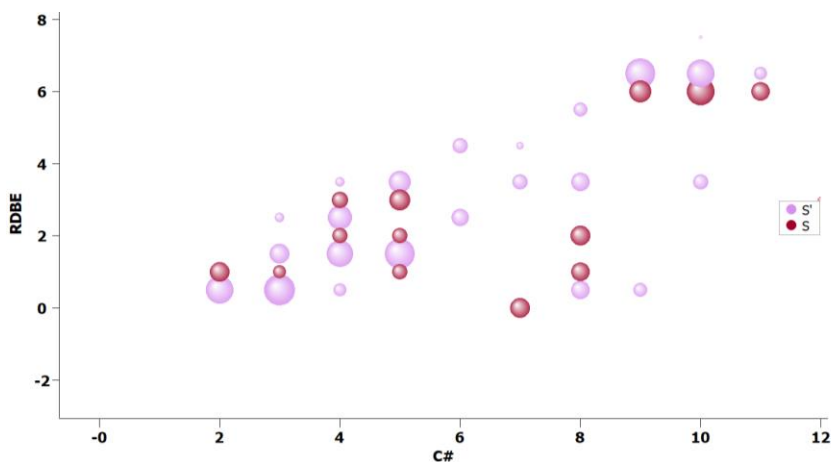


**Рисунок 30.** Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBE) для бензина до окисления.

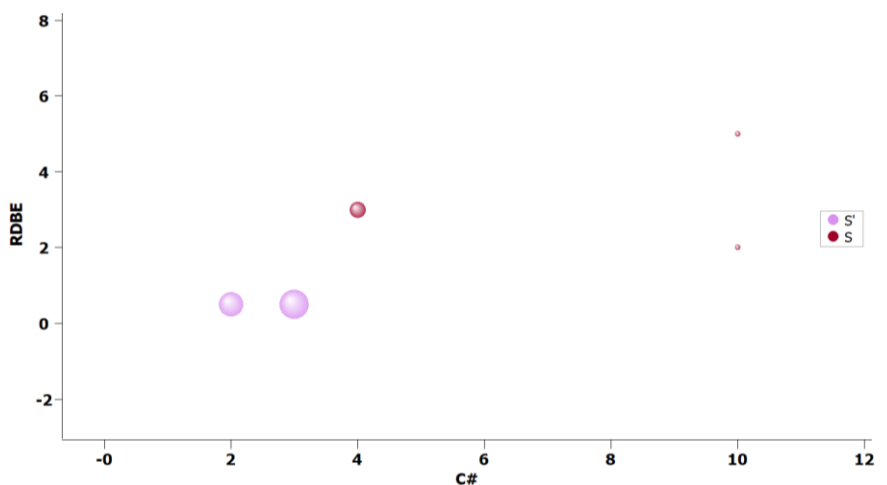


**Рисунок 31.** Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBE) для бензина после обессеривания.

В случае с керосиновой фракцией состав сернистых соединений богаче: присутствуют как соединения тиофенового ряда, так и бензотиофенового ряда (RDBE = 5 – 6.5) (рис. 32). Окислительное обессеривание керосиновой фракции привело к удалению большей части сернистых соединений (рис. 33).

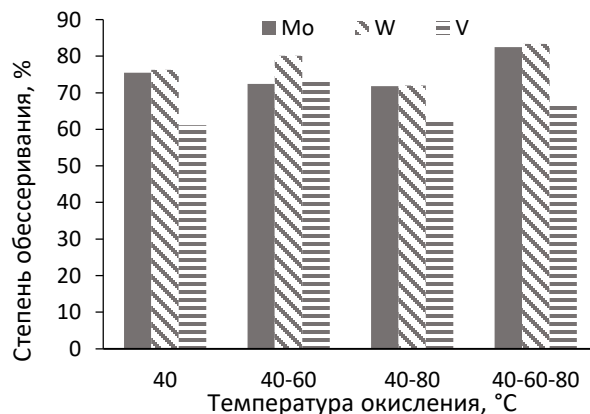


**Рисунок 32.** Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBE) для керосина до окисления.



**Рисунок 33.**  
Интенсивность серосодержащих ионов с разным количеством атомов углерода (C#) и степенью ненасыщенности (RDBE) для керосина после обессеривания.

*Окислительное обессеривание вакуумного газойля.* Исследование процесса окислительного обессеривания тяжелых дистиллятных фракций проводили с использованием образца негидроочищенного вакуумного газойля (ВГ) с исходным содержанием серы 1,48%. Данные по влиянию температуры окисления ВГ пероксидом водорода в присутствии солей молибдена, вольфрама и ванадия в присутствии пероксида водорода свидетельствуют, что лучшие результаты достигаются в присутствии вольфрамата аммония (рис. 34) в температурном режиме 40–60–80°C (1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C). Такой ступенчатый режим нагрева обеспечивает минимальное разложение пероксида водорода, что позволяет более эффективно использовать окислитель.



**Рисунок 34.** Влияние природы переходного металла и температуры реакции на степень обессеривания вакуумного газойля. Условия:  $H_2O_2 : S = 4 : 1$ ;  $HCOOH : S = 1 : 1$  (мольн.), 6 ч.

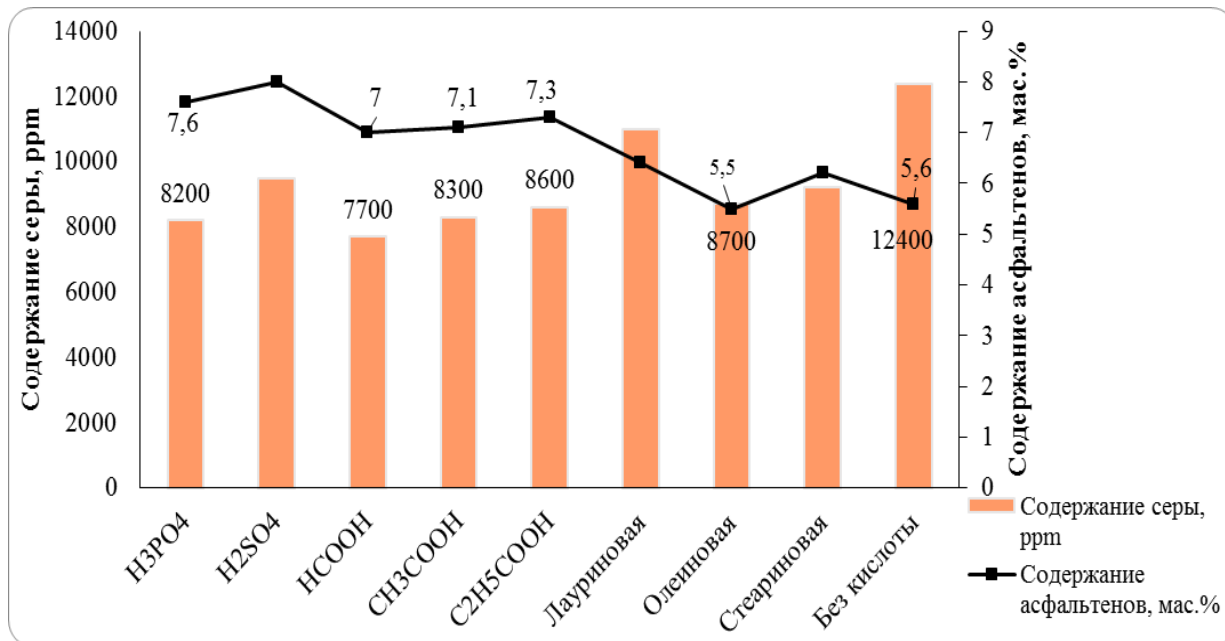
В результате исследования закономерностей окислительного обессеривания негидроочищенного вакуумного газойля подобраны оптимальные условия (время реакции



– 6 ч, из них 1 ч –40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C, катализатор  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  :S = 6:1 (мольн.) и  $\text{HCOOH}$  : S = 1:2 (мольн.), экстрагент N-метилпирролидон при температуре экстракции 100°C), при которых содержание серы удается снизить с 1,48% до 0,13%, что соответствует степени обессеривания 91%.

*Окислительное обессеривание сырой нефти.* Тенденция к увеличению содержания серы в углеводородном сырье не только сопряжена с трудностями при переработке, но и напрямую влияет на стоимость такой нефти. Предварительная очистка нефти от серы может повысить стоимость такой нефти, а также упростить дальнейшие процессы ее переработки. В настоящем разделе приведены результаты окислительного обессеривания сырой нефти, поступающей на Московский нефтеперерабатывающий завод (МНПЗ). Природа кислоты, используемой в качестве катализатора оказывает значительное влияние на остаточное содержание серы, при этом лучшие результаты достигаются в присутствии муравьиной кислоты, образующей в присутствии пероксида водорода активную надкислоту (рис. 35). Для органических кислот снижение кислотности ведет к увеличению остаточного содержания серы. Так, при переходе от муравьиной к пропионовой кислоте остаточное содержание серы возрастает с 7700 ppm до 8600 ppm. Для неорганических кислот зависимость обратная: лучшие результаты достигаются в присутствии более слабой фосфорной кислоты по сравнению с серной кислотой. Данный факт, по-видимому, связан с протеканием побочных реакций в присутствии серной кислоты, что подтверждается увеличением содержания асфальтенов. Интересно отметить, что в присутствии карбоновых кислот жирного ряда (олеиновой и стеариновой) результаты по остаточному содержанию сопоставимы с результатами, получаемыми в присутствии низкомолекулярных карбоновых кислот, зачастую используемых для окислительного обессеривания. По-видимому, такой результат объясняется лучшим эмульгированием водной фазы, содержащей окислитель, в объеме нефти за счет жирных кислот. Важно отметить, что в присутствии жирных кислот процесс окислительного обессеривания протекает с более высокой селективностью по сравнению с неорганическими кислотами или муравьиной кислотой. Данный факт зафиксирован за счет анализа содержания асфальтенов в исходной и обработанной нефти: рост содержания асфальтенов говорит о протекании побочных реакций окисления асфальто-смолистых компонентов нефти. В

присутствии олеиновой кислоты удается снизить содержание серы без увеличения содержания асфальтенов.



**Рисунок 35.** Зависимость остаточного содержания серы в нефти МНПЗ от природы кислоты. Условия: 20°C, 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10%) : кислота (мольн.) = 1 : 4 : 1. Исходное содержание серы 12400 ppm. Метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.).

Добавление солей переходных металлов в окислительную каталитическую смесь позволяет улучшить получаемые результаты (табл. 6). При этом важную роль играет правильный подбор дозировки катализатора, которая с одной стороны позволит ускорить реакции окисления, а с другой – минимизировать возможное разложение пероксида водорода.

**Таблица 6.** Окислительное обессеривание нефти МНПЗ в присутствии солей переходных металлов. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, S : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : олеиновая кислота = 1 : 4 : 1 (мольн.), концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10%, исходное содержание серы 12400 ppm, метод извлечения – экстракция смесью ацетон:вода (80:20 об.).

Соотношение S : Me	Содержание серы, ppm			Без металла
	Mo	W	V	
1 : 0,5	8000	8300	8200	8700
1 : 0,05	7700	8000	8100	
1 : 0,02	6000	6600	7000	

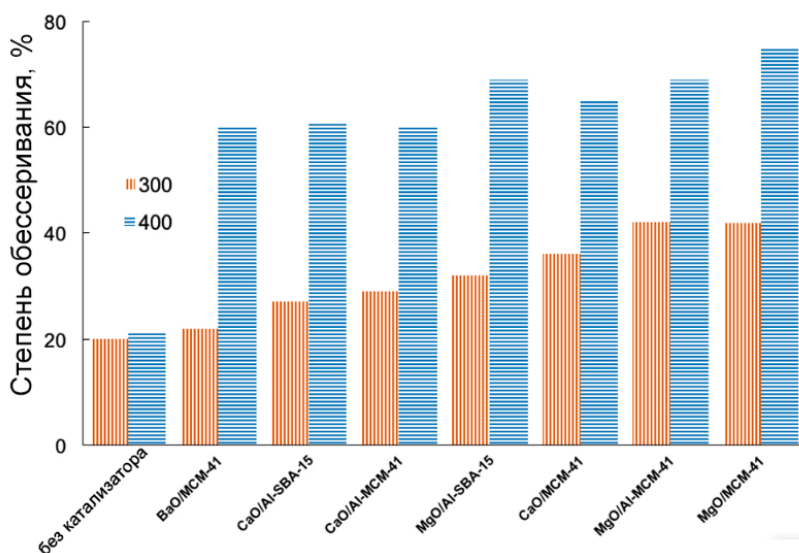
Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности применения метода окислительного обессеривания для снижения содержания серы в

сырой нефти. При этом среди различных типов углеводородного сырья сырая нефть наиболее чувствительна к процессу окисления, что выражается в протекании побочных реакций, ведущих к повышению содержания асфальтенов. Поэтому при окислительном обессеривании нефти важно подбирать условия проведения процесса с учетом свойств каждой конкретной нефти и наряду с анализом остаточного содержания серы проводить исследования влияния условий проведения процесса на протекание побочных процессов, в частности путем анализа содержания асфальтенов.

### **Исследование путей применения продуктов окисления – сульфоксидов и сульфонов**

По сравнению с гидроочисткой метод окислительного обессеривания обладает одним существенным отличием – сера извлекается из сырья вместе с углеводородным скелетом. Это означает, что чем тяжелее фракция и чем меньше массовая доля серы в субстрате, тем выше потери углеводородов при извлечении продуктов окисления – сульфоксидов и сульфонов. Решением данной проблемы могут являться два различных подхода. Первый подход предполагает выделение концентрата сульфоксидов и сульфонов для их дальнейшего применения в качестве экстрагентов в гидрометаллургии, флотореагентов в металлургической промышленности, а также в сельском хозяйстве в качестве биологических активных компонентов. Это в свою очередь может повысить экономическую целесообразность всего процесса окислительного обессеривания за счет дополнительной реализации сульфонов и минимизации образования отходов. Второй подход предполагает разложение сульфонов с образованием диоксида серы и углеводородных компонентов, которые могут быть возвращены в очищенную фракцию для минимизации потерь.

*Десульфонилирование с использованием катализаторов.* В настоящем разделе исследовано каталитическое десульфонилирование с использованием композиции основных оксидов (MgO, CaO, BaO), нанесенных на мезопористые носители типа Al-SBA-15, Al-MCM-41 и MCM-41.



**Рисунок 36.** Удаление серы из окисленного дизельного топлива в присутствии синтезированных катализаторов.

При исследовании каталитической активности образцов сравнивали нанесенные катализаторы на основе Al-SBA-15 и Al-MCM-41. Выявлено, что при 400°C степень разложения сульфонов практически одинакова для обоих носителей (60 % для CaO и 69 % для MgO). Однако при 300°C нанесенные на Al-MCM-41 катализаторы были более активны (на 3 % больше для CaO и на 10 % больше для MgO). Катализаторы, нанесенные на MCM-41, показывают лучшие результаты по сравнению с Al-MCM-41 (рис. 36), что может быть следствием меньшей кислотности носителя. Оптимальные результаты по снижению содержания серы во фракции могут быть достигнуты при использовании в качестве активного компонента оксида магния. Применение катализаторов деструкции сульфонов на основе мезопористых материалов позволяет добиться снижения содержания серы в дизельном топливе на 75 %. Степень удаления серы сравнима с адсорбционными или экстракционными методами при сохранении ценных углеводородов в дизельном топливе. Мезопористая структура катализатора не разрушается, и катализатор может быть регенерирован и использован повторно в течение не менее 6 циклов. Таким образом подход, связанный с каталитическим десульфонилением может рассматриваться в качестве второй стадии процесса окислительного обессеривания, что в свою очередь позволит снижать содержание серы в сырье с минимальными потерями.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны подходы к синтезу эффективных и стабильных катализаторов окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода с учетом типа носителя, его текстурных, кислотных и гидрофобных свойств, а также с учетом природы активной фазы и способа ее иммобилизации. Изучена закономерность окисления модельных смесей серосодержащих соединений пероксидом водорода в присутствии синтезированных катализаторов, для каждого типа катализатора подобраны оптимальные условия окисления, позволяющие достигать 100% конверсии дибензотиофена. Показано, что увеличение кислотности носителя позволяет повысить эффективность работы катализатора путем снижения его дозировки и уменьшения времени реакции. В свою очередь снижения температуры реакции удается достичь за счет применения пористых ароматических каркасов в качестве носителей.
2. Проведены исследования причин дезактивации катализаторов окисления серосодержащих субстратов и показана возможность увеличения срока службы катализатора за счет увеличения его гидрофобности, позволяющей минимизировать адсорбцию продуктов окисления.
3. Предложены каталитические системы на основе ионных жидкостей, сочетающие в своем составе два типа активных центра – соединений молибдена и кислот Бренстеда. Наибольшую активность проявляет катализатор, сочетающий фрагмент никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, иммобилизованных на поверхности SBA-15 и позволяющий достигать полного окисления дибензотиофена за 5 мин.
4. Синтезированы новые катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, в том числе иммобилизованных на поверхности мезопористого носителя типа SBA-15. Исследованы закономерности окисления серосодержащих субстратов кислородом воздуха в присутствии синтезированных катализаторов. В оптимальных условиях полного окисления ДБТ удается достичь за 1 час окисления при температуре 120°C. Синтезированные катализаторы показывают высокую стабильность и сохраняют свою активность как минимум 5 циклов окисления-регенерации.

5. Разработаны новые катализаторы аэробного окисления серосодержащих субстратов на основе карбида вольфрама. Разработана уникальная методика активации карбида, способствующая образованию на его поверхности вольфрама в промежуточной степени окисления, что позволяет эффективно активировать кислород воздуха. Исследована закономерность окисления модельных серосодержащих субстратов кислородом воздуха в присутствии активированного карбида вольфрама. В оптимальных условиях полного окисления ДБТ удается достичь за 3 ч окисления при температуре 120°C.
6. На основе систематических исследований закономерностей процесса окислительного обессеривания в присутствии синтезированных катализаторов реального углеводородного сырья: прямогонных бензиновой, керосиновой, дизельной фракций, а также негидроочищенного вакуумного газойля и сырой нефти, показана возможность снижения содержания серы в светлых фракциях до ультранизких значений (менее 10 ppm) при минимальном воздействии на углеводородный состав очищаемых фракций. В вакуумном газойле содержание серы снижено на 91%, в сырой нефти – на 80%.
7. Предложены пути утилизации продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов – методами каталитического десульфонилирования и биоконверсии. Разработаны новые эффективные катализаторы, представляющие собой оксиды щелочноземельных металлов, нанесенные на мезопористые силикаты типа MCM-41 и SBA-15, для разложения сульфонов. Показана возможность использования указанных катализаторов для разложения сульфонов как из модельных смесей, так и продуктов окисления серосодержащих соединений в прямогонной дизельной фракции. Синтезированные катализаторы сохраняют свою активность в течение не менее 6 циклов.

### Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12.

#### Нефтехимия:

1. **Акopyан А. В.**, Mnatsakanyan R. A., Eseva E. A., Davtyan D. A., Polikarpova P. D., Lukashov M. O., Levin I. S., Cherednichenko K. A., Anisimov A. V., Terzyan A. M., Agoyan A. M., Karakhanov E. A. New Type of Catalyst for Efficient Aerobic Oxidative Desulfurization Based On Tungsten Carbide Synthesized by the Microwave Method // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7. – № 14. – P. 11788-11798. **Impact Factor: 4,132 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
2. **Акopyан А. В.**, Shlenova A. O., Cherednichenko K. A., Polikarpova P. D. Immobilized Multifunctional Ionic Liquids for Highly Efficient Oxidation of Sulfur-Containing Compounds in Model Fuels // *Energy and Fuels*. – 2021. – V. 35. – № 8. – P. 6755-6764. **Impact Factor: 4,654 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
3. **Акopyан А. В.**, Kulikov L. A., Polikarpova P. D., Shlenova A. O., Anisimov A. V., Maximov A. L., Karakhanov E. A. Metal-Free Oxidative Desulfurization Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60. – № 25. – P. 9049-9058. **Impact Factor: 4,326 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
4. **Акopyан А. В.**, Polikarpova P. D., Arzyaeva N. V., Anisimov A. V., Maslova O. V., Senko O. V., Efremenko E. N. Model Fuel Oxidation in the Presence of Molybdenum-Containing Catalysts Based on SBA-15 with Hydrophobic Properties // *ACS Omega*. – 2021. – V. 6. – № 41. – P. 26932-26941. **Impact Factor: 4,132 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
5. Eseva E. A., Lukashov M. O., Cherednichenko K. A., Levin I. S., **Акopyан А. В.** Heterogeneous Catalysts Containing an Anderson-Type Polyoxometalate for the Aerobic Oxidation of Sulfur-Containing Compounds // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60. – № 39. – P. 14154-14165. **Impact Factor: 4,326 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
6. **Акopyан А.**, Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. Catalysts Based on Acidic SBA-15 for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuels // *Energy and Fuels*. – 2020. – V. 34. – № 11. – P. 14611-14619. **Impact Factor: 4,654 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
7. **Акopyан А.**, Eseva E., Polikarpova P., Kedalo A., Vutolkina A., Glotov A. Deep Oxidative Desulfurization of Fuels in the Presence of Brönsted Acidic Polyoxometalate-Based Ionic Liquids // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – № 3. – P. 536. **Impact Factor: 4,927 (Web of Science, 2021), SJR Q2 (2021).**
8. Goldberg M. A., **Акopyан А. В.**, Gafurov M. R., Makshakova O. N., Donskaya N. O., Fomin A. S., Polikarpova P. D., Anisimov A. V., Murzakhanov F. F., Leonov A. V., Konovalov A. A., Kudryavtsev

- E. A., Barinov S. M., Komlev V. S. Iron-Doped Mesoporous Powders of Hydroxyapatite as Molybdenum-Impregnated Catalysts for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel: Synthesis and Experimental and Theoretical Studies // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 125. – № 21. – P. 11604-11619. **Impact Factor: 4,177 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2020).**
9. Karakhanov E., **Akopyan A.**, Golubev O., Anisimov A., Glotov A., Vutolkina A., Maximov A. Alkali Earth Catalysts Based on Mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for Sulfone Removal from Middle Distillates // *ACS Omega*. – 2019. – V. 4. – № 7. – P. 12736-12744. **Impact Factor: 4,132 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
10. Kulikov L.A., **Akopyan A.V.**, Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Catalysts Based on Porous Polyaromatic Frameworks for Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel in Biphasic Conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58. – № 45. – P. 20562-20572. **Impact Factor: 4,326 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
11. Polikarpova P., **Akopyan A.**, Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative Desulfurization of Fuels Using Heterogeneous Catalysts Based on MCM-41 // *Energy and Fuels*. – 2018. – V. 32. – № 10. – P. 10898-10903. **Impact Factor: 4,654 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
12. Eseva E., **Akopyan A.**, Schepina A., Anisimov A., Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts // *Catalysis Communications*. – 2021. – V. 149. – P. 106256. **Impact Factor: 3,510 (Web of Science, 2021), SJR Q2 (2021).**
13. Maslova O., Senko O., Stepanov N., Gladchenko M., Gaydamaka S., **Akopyan A.**, Polikarpova P., Lysenko S., Anisimov A., Efremenko E. Formation and use of anaerobic consortia for the biotransformation of sulfur-containing extracts from pre-oxidized crude oil and oil fractions // *Bioresource Technology*. – 2021. – V. 319. – P. 124248. **Impact Factor: 11,889 (Web of Science, 2021), SJR Q1 (2021).**
14. Polikarpova P., **Akopyan A.**, Shlenova A., Anisimov A. New mesoporous catalysts with Brønsted acid sites for deep oxidative desulfurization of model fuels // *Catalysis Communications*. – 2020. – V. 146. – P. 106123. **Impact Factor: 3,510 (Web of Science, 2021), SJR Q2 (2021).**
15. Maslova O. V., Senko O. V., **Akopyan A. V.**, Lysenko S. V., Anisimov A. V., Efremenko E. N. Nanocatalysts for Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel: Modern Solutions and the Perspectives of Application in Hybrid Chemical-Biocatalytic Processes // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – № 9. – P. 1131. **Impact Factor: 4,501 (Web of Science, 2021), SJR Q2 (2021).**
16. **Akopyan A.**, Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // *Pure and Applied Chemistry*. – 2021. – V. 93. – № 2. – P. 231-241. **Impact Factor: 2,320 (Web of Science, 2021), SJR Q2 (2021).**



17. Senko O., Maslova O., Gladchenko M., Gaydamaka S., **Акопян А.**, Lysenko S., Karakhanov E., Efremenko E. Prospective Approach to the Anaerobic Bioconversion of Benzo- and Dibenzothiophene Sulfones to Sulfide // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – № 9. – P. 1736. **Impact Factor: 4.927 (Web of Science, 2021), SJR Q2 (2021).**
18. Есева А.Е., **Акопян А.В.**, Синикова Н.А., Анисимов А.В. Генерируемые in situ органические пероксиды в окислительном обессеривании бензиновой фракции // *Нефтехимия*. – 2021. – Т. 61. – № 3. – С. 367–379. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,266** // Перевод: Eseva A.E., **Акопян А.В.**, Sinikova N.A., Anisimov A.V. In Situ Generated Organic Peroxides in Oxidative Desulfurization of Naphtha Reformate // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – V. 61. – № 4. – P. 472-482. **Impact Factor: 1,258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**
19. **Акопян А.В.**, Шленова А.О., Поликарпова П. Д., Вутолкина А.В. Высокоэффективный гетерогенный катализатор с Бренстедовскими кислотными центрами для процесса окислительного обессеривания // *Нефтехимия*. – 2022. – Т. 62. – №4. – С. 519-526. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,266** // Перевод: **Акопян А.В.**, Shlenova A.O., Polikarpova P.D., Vutolкина A.V. High-Performance Heterogeneous Oxidative Desulfurization Catalyst with Brønsted Acid Sites // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – V. 62. – № 7. – P. 636–642. **Impact Factor: 1,258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**
20. **Акопян А.В.**, Есева Е.А., Арзыева Н.В., Таланова М.Ю. Поликарпова П.Д. Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции с использованием гетерогенных катализаторов с двумя типами активных центров // *Нефтехимия*. – 2022. – Т. 62. – № 1. – С. 111-118. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,266** // Перевод: **Акопян А.В.**, Eseva E.A., Arzyaeva N.V., Talanova M.Yu., Polikarpova P.D. Oxidative desulfurization of straight-run naphtha fraction using heterogeneous catalysts with two types of active sites // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – V. 62. – № 1. – P. 94-100. **Impact Factor: 1,258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**
21. **Акопян А.В.**, Есева Е.А., Поликарпова П.Д., Кедало А.А., Анисимов А.В. Катализаторы на основе иммобилизованных ионных жидкостей с Бренстедовскими кислотными центрами в реакции окисления дибензотиофена // *Вестник Московского Университета*. – 2021. – Т.62. – №4. – С. 360-370. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,734** // Перевод: **Акопян А.В.**, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., Anisimov A.V. Catalysts Based on Immobilized Ionic Liquids with Brønsted Acid Sites in the Oxidation of Dibenzothiophene // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2021. – V. 76. – № 3. – P. 215-223. **Impact Factor: 0,54 (Web of Science, 2021), SJR Q4 (2021).**
22. **Акопян А.В.**, Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Лысенко С.В., Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Окисление дибензотиофена с последующей биоконверсией образующегося сульфена // *Химическая технология*. – 2020. – Т.21. – № 6. – С. 242-250. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,320** // Перевод: **Акопян А.В.**, Polikarpova P.D., Anisimov A.V., Lysenko S.V., Maslova O.V.,

Sen'ko O.V., Efremenko E.N. Oxidation of Dibenzothiophene with the Subsequent Bioconversion of Sulfone // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2021. – V. 55. – №4. – P. 778-785.

**Impact Factor: 0,924 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

23. Есева Е.А., **Акопян А.В.**, Анисимов А.В., Максимов А.Л. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 5. – С.586-599. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,266** // Перевод: Eseva E.A., **Акопян А.В.**, Anisimov A.V., L A.Maksimov. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock Using Oxygen as Oxidizing Agent (a Review) // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – №9. – P. 979-990. **Impact Factor: 1,258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

24. **Акопян А.В.**, Есева Е.А., Поликарпова П.Д., Кедало А.А., Анисимов А.В. Окисление конденсированных производных тиофена в присутствии ионной жидкости с брэнстедовской кислотностью // *Вестник Московского Университета*. –2019. – Т. 60. – № 6. – С. 375-383. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,734** // Перевод: **Акопян А.В.**, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., Anisimov A.V. Oxidation of Condensed Thiophene Derivatives with Brønsted Acidic Ionic Liquid // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2019. – V. 74. – №6. – P. 284-289. **Impact Factor: 0,54 (Web of Science, 2021), SJR Q4 (2021).**

25. **Акопян А.В.**, Плотников Д.А., Поликарпова П. Д., Кедало А.А., Егазарьянц С.В., Анисимов А.В., Караханов Е.А. Глубокая очистка вакуумного методом окислительного обессеривания // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59. – № 5. – С. 524-528. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,266** // Перевод: **Акопян А.В.**, Plotnikov D.A., Polikarpova P.D., Kedalo A.A., Egazar'yants S.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Deep Purification of Vacuum Gas Oil by the Method of Oxidative Desulfurization // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – № 9. – P. 975-978. **Impact Factor: 1,258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

26. Федоров Р. А., **Акопян А.В.**, Балакин И.С., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Влияние окислительной обработки на физико-химические свойства сырых нефтей // *Вестник Московского Университета*. – 2019. – Т. 60. – № 4. – С. 263-269. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,734** // Перевод: Fedorov R.A., **Акопян А.В.**, Balakin I.S., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Effect of Oxidative Treatment on the Physicochemical Properties of Crude Oils // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2019. – V. 74. – № 4. – P. 198-203. **Impact Factor: 0,54 (Web of Science, 2021), SJR Q4 (2021).**

27. **Акопян А.В.**, Поликарпова П. Д., Плотников Д.А., Есева Е.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Обессеривание светлых дистиллятов путем окисления и ректификации газового конденсата // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59. – № 6. – С. 781-787. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,266** // Перевод: **Акопян А.В.**, Polikarpova P.D., Plotnikov D.A., Eseva E.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Desulfurization of Light Distillates by Oxidation and Rectification of

Gas Condensate // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – № 6. – P. 608-614. **Impact Factor: 1,258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

28. **Акопян А.В.**, Есева Е.А., Поликарпова П. Д., Байгильдиев Т.М., Родин И.А., Анисимов А.В. Каталитическая активность полифункциональных ионных жидкостей в окислении модельных сульфидов // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92. – № 4. – С. 531-537. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,122** // Перевод: **Акопян А.В.**, Eseva E.A., Polikarpova P.D., Baigil'diev T.M., Rodin I.A., Anisimov A.V. Catalytic Activity of Polyfunctional Ionic Liquids in Oxidation of Model Sulfur Organic Compounds // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – V. 92. – № 4. – P. 569-575. **Impact Factor: 0,869 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

29. **Акопян А.В.**, Домашкин А.А., Поликарпова П. Д., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Пероксидное окислительное обессеривание негидроочищенного вакуумного газойля // *Химическая технология*. – 2017. – Т. 18. – № 12. – С. 545-548. **Импакт-фактор РИНЦ: 0,320** // Перевод: **Акопян А.В.**, Domashkin A.A., Polikarpova P.D., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Peroxide-Assisted Oxidative Desulfurization of Nonhydrotreated Vacuum Gas Oil // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2018. – V. 52. – № 5. – P. 894-897. **Impact Factor: 0,924 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

30. **Акопян А.В.**, Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 4. – С. 100-114. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,122** // Перевод: **Акопян А.В.**, Fedorov R.A., Andreev B.V., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Feedstock // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – V. 91. – № 4. – P. 529-542. **Impact Factor: 0,864 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

31. **Акопян А.В.**, Федоров Р.А., Анисимов А.В., Есева Е.А., Караханов Э.А. Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 152-156. **Импакт-фактор РИНЦ: 1,266** // Перевод: **Акопян А.В.**, Fedorov R.V., Anisimov A.V., Eseva E.A., Karakhanov E.A. Peroxide Oxidative Desulfurization of Crude Petroleum // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – V. 57. – № 12. – P. 1132-1136. **Impact Factor: 1,258 (Web of Science, 2021), SJR Q3 (2021).**

#### **Иные публикации:**

#### **Патенты:**

1. **Акопян А.В.** Способ получения концентратов сульфоксидов и сульфонов нефтяного происхождения / **Акопян А.В.**, Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Караханов Э.А. // Патент РФ № 2711550. – Номер заявки 2019127401. – Дата регистрации 30.08.2019. – Дата публикации 17.01.2020.

2. Акопян А.В. Способ окислительного обессеривания и катализатор для окислительного обессеривания вакуумного газойля / **Акопян А.В.**, Поликарпова П.Д., Плотников Д.А., Анисимов А.В., Караханов Э.А. // Патент РФ № 2691744. – Номер заявки 2018135030. – Дата регистрации 04.10.2018. – Дата публикации 18.06.2019.
3. Акопян А.В. Каталитическая окислительная композиция для обессеривания сырой нефти / **Акопян А.В.**, Федоров Р.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. // Патент РФ № 2696098. – Номер заявки 2018137716. – Дата регистрации 25.10.2018. – Дата публикации 31.07.2019.
4. Акопян А.В. Способ обессеривания сырой нефти пероксидом водорода с выделением продуктов окисления / **Акопян А.В.**, Поликарпова П.Д., Федоров Р.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. // Патент РФ № 2677462. – Номер заявки 2017142687. – Дата регистрации 07.12.2017. – Дата публикации 17.01.2019.
5. Караханов Э.А. Способ обессеривания сланцевой нефти и каталитическая окислительная композиция для обессеривания сланцевой нефти / Караханов Э.А., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Кардашев С.В., Рахманов Э.В., **Акопян А.В.** // Патент РФ № 2619946. Номер заявки 2015152273. – Дата регистрации 07.12.2015. – Дата публикации 22.05.2017.

#### **Благодарности:**

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту д.х.н., профессору Анисимову А.В., своим коллегам к.х.н. Поликарповой П.Д., к.х.н. Есевой Е.А.; д.х.н. Тархановой И.Г. за ценные замечания и комментарии, к.х.н. Глотову А.П., к.х.н. Куликову Л.А., к.х.н. Наранову Е.Р., к.х.н. Чередниченко К.А., к.х.н. Левину И.С. за содействие при проведении физико-химических исследований катализаторов и углеводородного сырья; всем коллегам – сотрудникам кафедры химии нефти и органического катализа.