

На правах рукописи



Акопян Аргам Виликович

**Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом
водорода в присутствии солей переходных металлов**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Анисимов Александр Владимирович

Официальные оппоненты: **Капустин Владимир Михайлович**,
доктор технических наук, профессор.
Генеральный директор ОАО
«ВНИПИнефть»

Лядов Антон Сергеевич
кандидат химических наук, заведующий
сектором химии нефти ФГБУН Институт
нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева РАН

Ведущая организация: ФГБУН «Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН»

Защита состоится «26» февраля 2016 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.97
кандидат химических наук



Синикова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Значительный объем сернистых и высокосернистых нефтей в российских запасах углеводородного сырья и постоянный рост потребления продуктов их переработки, в которых содержание серы строго регламентировано, делает актуальной задачу поиска новых экономически эффективных технологий снижения содержания общей серы в продуктах первичной и вторичной переработки нефти, а также на стадии ее подготовки к переработке. Необходимость снижения содержания общей серы в нефти, газовом конденсате, а также синтетической нефти, получаемой при переработке горючих сланцев, и в продуктах их переработки связана с тем, что широкое применение различных видов топлива на судовом, автомобильном и авиационном транспорте и в электроэнергетике приводит к загрязнению атмосферы продуктами горения сернистых соединений, в первую очередь сернистым ангидридом. Серосодержащие соединения отрицательно влияют на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов: у автомобильных бензинов снижается стабильность, восприимчивость к присадкам, увеличиваются способность к нагарообразованию и коррозионная агрессивность. Серосодержащие соединения также являются активными каталитическими ядами для многих процессов нефтепереработки, при их длительном воздействии отравление катализаторов носит необратимый характер.

Для удаления сернистых соединений из углеводородных фракций широко используется процесс гидроочистки, в ходе которого происходит разрушение сероорганических соединений с образованием углеводородов и сероводорода. Улучшением катализаторов и аппаратуры, оптимизацией условий процесса гидроочистки можно получить моторное топливо, удовлетворяющее самым строгим стандартам, но возможности гидрооблагораживания практически достигли предела и довести содержание серы в нефтепродуктах до 0,001 масс. % и ниже с помощью этого метода экономически не выгодно. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы из моторных топлив, например в качестве альтернативы гидроочистке можно рассматривать безводородные способы удаления сернистых соединений, из которых наиболее перспективным представляется окислительное обессеривание.

В большинстве работ по окислению смесей, моделирующих различные нефтяные фракции, в качестве катализаторов используют органические кислоты, ионные жидкости или нанесенные гетерополикислоты. Необходимо отметить, что значительное внимание уделяется окислительному обессериванию светлых нефтяных дистиллятов или смесей, их моделирующих, но данных по использованию окислительных методов для удаления сернистых соединений из традиционной или синтетической сланцевой нефти в научной литературе практически не представлено.

Работа выполнена в рамках плановых исследований химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, проводимых по теме «Новые подходы к использованию углеродсодержащего сырья» (гос. рег. № 01201168324), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-03-00180 и № 12-03-00260) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 гг.», мероприятие 1.3. Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0051.

Цели и задачи. Целью настоящей работы является разработка каталитических окислительных систем для технологии окислительного обессеривания углеводородных фракций на основе различных окислителей и соединений переходных металлов.

Для достижения данной цели предполагалось решить следующие задачи:

- Исследовать окислительное обессеривание смесей, моделирующих различные нефтяные фракции, светлых нефтяных фракций и нефти,

определить условия реакции и составы каталитических окислительных смесей, позволяющих достичь максимальной конверсии сернистых соединений в продукты окисления и достичь максимальной степени обессеривания исходного углеводородного сырья.

- Сравнить различные методы извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений и найти способ, позволяющий наиболее полно извлекать сульфоксиды и сульфоны из углеводородной среды.
- Исследовать возможность использования озона для окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций.
- Исследовать возможность протекания побочных реакций при проведении окисления и их влияние на качества топлив.

Научная новизна. Проведено систематическое исследование окисления смесей, моделирующих различные виды моторных топлив и содержащих индивидуальные сернистые соединения, находящиеся в нефти, продуктах ее переработки и синтетической нефти, пероксидом водорода и озоном в присутствии солей переходных металлов и минеральных и органических кислот. Изучено влияние различных факторов (температура, время, концентрации окислителя и катализатора и т.д.) на процесс окислительного обессеривания различных нефтяных фракций и синтетической нефти, получаемой из горючего сланца. Предложены эффективные способы извлечения сульфоксидов и сульфонов из нефти и продуктов ее первичной и вторичной переработки. Разработаны каталитические окислительные системы на основе солей переходных металлов (молибден, вольфрам, ванадий и т.д.) и предложены технологические схемы, позволяющие снижать содержание серы в светлых нефтяных фракциях до ультранизких значений (менее 10 ppm), что соответствует классу К-5 Технического регламента Таможенного союза, а также позволяющие переводить нефть и газовый конденсат из класса «высокосернистый» («сернистый») в класс «сернистый» («малосернистый»). Впервые проведены исследования по оценке влияния окислительных систем, содержащих пероксид водорода и соль переходного металла, на качество топлив, а также исследована возможность протекания побочных реакций. На примере окисления модельных смесей, содержащих алкилароматические соединения, доказан незначительный вклад побочных реакций в условиях окисления.

Впервые проведены исследования возможности использования озона для окислительного обессеривания без прямого контакта озона с топливом. На основании полученных результатов предложены каталитические окислительные системы в виде водных растворов солей переходных металлов и органических лигандов, способные окисляться под действием озона и далее окислять сернистые соединения в углеводородной среде, с исключением прямого контакта озона с топливом.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены закономерности в окислении индивидуальных сероорганических соединений, присутствующих в светлых нефтяных дистиллятах, в нефтях, и продуктах вторичной переработки. Найдены условия стереоселективного окисления сульфидов в хиральных ионных жидкостях. Практическая ценность работы заключается в том, что разработаны каталитические системы для окислительного обессеривания различных нефтяных фракций на основе пероксида водорода и озона, найдены наиболее эффективные способы извлечения продуктов окисления сернистых соединений из углеводородных фракций, а также предложены технологические схемы для снижения содержания серы в нефти и нефтяных дистиллятах. Результаты работы пригодны для создания промышленной технологии окислительного обессеривания, которая может быть использована как дополнение к процессу гидроочистки с целью снижения содержания серы до ультранизких значений (менее 10

ppm), так и отдельно на мини-нефтеперерабатывающих заводах, без значительных капитальных затрат по сравнению с существующим процессом гидроочистки.

Положения, выносимые на защиту:

- исследования каталитической активности солей переходных металлов в реакциях окисления сернистых соединений пероксидом водорода в нефтях, нефтяных дистиллятах и смесях, их моделирующих;
- результаты окислительного обессеривания продуктов первичной и вторичной переработки нефти пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов;
- исследования в обессеривании нефтяных фракций каталитической активности окислительных систем на основе переходных металлов и генерируемых *in situ* свободных радикалов при воздействии озона;
- исследование реакций асимметрического сульфоксидирования в присутствии хиральных ионных жидкостей.

Личный вклад автора. Диссертант лично выполнял все приведенные в работе синтезы, каталитические эксперименты и самостоятельно обрабатывал полученные результаты. Автор принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов, занимался подготовкой статей и тезисов для опубликования, участвовал в научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных научных конференциях: «Ломоносов» (Москва, 2013, 2015 гг.), «Catalysis for fine Chemicals» (Финляндия, Турку, 2013 г.), Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014), XI Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2014), XII Европейском конгрессе по катализу «Катализ: сбалансированное использование ископаемых и возобновляемых ресурсов» (Казань, 2015), IV Международной конференции «Современные проблемы химической физики» (Армения, Ереван, 2015 г.)

Публикации. Материалы диссертации изложены в 13 печатных работах, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (120 наименований) и приложения. Диссертация изложена на 228 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 41 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Литературный обзор состоит из трех основных разделов. В первом разделе приведены сведения о классах сернистых соединений, встречающиеся в нефтях и их распределение в различных нефтяных дистиллятах, во втором разделе приводятся различные безводородные методы обессеривания, третий раздел посвящен соединениям переходных металлов, способным образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода, и их использованию для окисления различных органических субстратов.

В главе **Экспериментальная часть** описаны методики проведения окислительного обессеривания пероксидом водорода или озоном, также описаны методики синтеза используемых ионных жидкостей.

В работе были использованы следующие смеси углеводородов и нефтяные фракции:

- прямогонная бензиновая фракция (содержание общей серы 700 ppm, фракция 35 – 205°C, АО «Конденсат», Казахстан);
- широкая бензиновая фракция каталитического крекинга вакуумного газойля (содержание общей серы 2500 ppm, фракция 35 – 225°C, завод бензинов «ТАИФ НК», РФ);
- прямогонная дизельная фракция (содержание общей серы 2000 ppm, фракция 240 – 345°C, НПЗ г. Урай, РФ);
- прямогонная дизельная фракция (содержание общей серы 460 ppm, фракция 165 – 340°C, ООО «Иркутская нефтяная компания», РФ);
- фракция газойлевая прямогонная (содержание общей серы 3500 ppm, фракция 190 – 360°C, АО «Конденсат», Казахстан);
- газовый конденсат (содержание общей серы 1,41%, Кушкульское месторождение, респ. Башкортостан, РФ);
- газовый конденсат (содержание общей серы 0,69%, Карачаганакское месторождение, Казахстан);
- газовый конденсат (содержание общей серы 0,045%, пос. Кысыл Сыр, Якутия, РФ);
- нефть (содержание общей серы 0,76%, Жанажолское месторождение, Казахстан).
- сланцевая нефть из сланца (содержание общей серы, 0,98%, пос. Сланцы-2, Ленинградская обл., РФ)

Для исследования состава углеводородных фракций и продуктов их окисления использовались методы ГЖХ, хроматомасс-спектрометрии, ТСХ, ESI-MS, рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания общей серы, ВЭЖХ, спектроскопии ЯМР.

Обсуждение результатов. Исследование каталитической активности солей различных металлов, способных образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода, проводили на модельных смесях, содержащих сернистые соединения, находящиеся в нефтяных фракциях. В дальнейшем эти окислительные системы были использованы для окисления сернистых соединений непосредственно в нефти и продуктах ее переработки. Продукты окисления сернистых соединений – сульфоксиды и сульфоны – являются более полярными, чем исходные серосодержащие соединения, поэтому для их извлечения использовали методы экстракции и адсорбции. Эффективность данных методов извлечения зависит от углеводородного состава фракции, поэтому ее проверяли для всех светлых нефтяных фракций (прямогонных бензиновой и дизельной фракций, а также бензиновой фракции каталитического крекинга).

2.1 Окисление смесей, моделирующих нефтяные фракции и содержащие индивидуальные сернистые соединения

Для изучения каталитической активности солей переходных металлов проводили окисление модельных смесей индивидуальных серосодержащих соединений (метилфенилсульфид, *n*-бутилсульфид и бензотиофен), присутствующих в светлых нефтяных фракциях, в виде их раствора в *n*-октане. Окисление проводилось в двухфазной системе, органическая фаза которой представляла раствор сернистого соединения в углеводороде, а водная фаза – водный раствор соли переходного металла и пероксида водорода, образующие активный пероксокомплекс, для повышения активности пероксокомплекса может добавляться органический лиганд L:

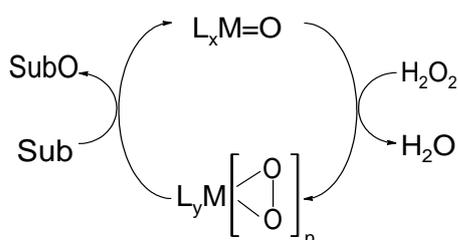


Рисунок 1. Окислительный каталитический цикл

Соли металлов выбирались так, чтобы они могли взаимодействовать с пероксидом водорода с образованием пероксокомплексов, но при этом не разлагали бы пероксид водорода, приводя к его нецелевому расходу. Результаты по окислению модельных смесей выбранных серосодержащих соединений в *n*-октане в присутствии различных солей переходных металлов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Окисление смесей, моделирующих нефтяные фракции, пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов. Условия реакции: 2 ч, 20 °С, мольное соотношение металл:субстрат:пероксид водорода = 1:100:200. Растворитель *n*-октан, исходное содержание сернистого соединения – 1 % масс.

Соль	Конверсия метилфенилсульфида (MeSPh), %	Конверсия дибутилсульфида (Bu ₂ S), %	Конверсия бензотиофена (БТ), %
Na ₂ MoO ₄	33	24	18
Na ₂ WO ₄	27	22	15
NaVO ₃	26	19	14
KNbO ₃	28	21	14
VO ₂ SO ₄	29	23	16

Результаты свидетельствуют о том, что сульфиды легче подвергаются окислению, чем бензотиофен. Продуктами окисления сероорганических соединений были в каждом случае соответствующие сульфоксиды и сульфоны. Конверсия сернистых соединений в присутствии солей различных металлов отличается незначительно (не более 5% для одной и той же модельной смеси), каталитическая активность молибдата натрия по сравнению с солями других металлов несколько выше.

Для увеличения конверсии серосодержащих соединений в окислительную систему вводили дополнительно органические и минеральные кислоты (серная, ортофосфорная, муравьиная и уксусная кислоты).

Таблица 2. Окисление смесей, моделирующих нефтяные фракции, пероксидом водорода в присутствии кислот. Условия реакции: 2 ч, 20 °С, мольное соотношение металл:субстрат:кислота:пероксид водорода = 1:100:100:200. Растворитель *n*-октан, исходное содержание сернистого соединения – 1 % масс.

Кислота	Конверсия метилфенилсульфида (MeSPh), %	Конверсия дибутилсульфида (Bu ₂ S), %	Конверсия бензотиофена (БТ), %
Уксусная	81	52	23
Муравьиная	92	78	31
Фосфорная	86	65	29
Серная	95	84	35

Данные таблицы 2 указывают, что добавление кислот позволяет существенно повысить конверсию сульфидов и бензотиофена. Конверсия субстрата максимальна при добавлении серной и муравьиной кислот, конверсия бензотиофена при добавлении кислот повысилась в 1,5 – 2 раза. (серная, ортофосфорная, муравьиная и уксусная кислоты).

Таким образом, окислительная система, состоящая из пероксида водорода, соли переходного металла и кислоты позволяет практически полностью окислять сульфиды, а также может быть использована и для частичного окисления гетероароматических сернистых соединений.

2.2 Стереоселективное окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей

Наряду с исчерпывающим окислением серосодержащих соединений до сульфоксидов и сульфонов актуальной является задача стереоселективного окисления органических соединений серы с целью получения энантиомерно чистых сульфоксидов, проявляющих биологическую активность и широко используемых в фармацевтических препаратах.

Окислительная система, состоящая из пероксида водорода или органического пероксида в присутствии солей переходных металлов и оптически активных ионных жидкостей как хиральной среды и, соответственно, источника хиральности является перспективной для асимметрического сульфоксидирования. Синтезированные в работе ионные жидкости лактат 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM]Lact), 1-бутил-3-метилимидазолий 2-амино-3-гидроксипропионата ([BMIM]Ser) и тартрат 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM]₂Tart), содержащие асимметрический центр в анионе были использованы в качестве хиральной среды для стереоселективного окисления метилфенилсульфида (рис. 2).

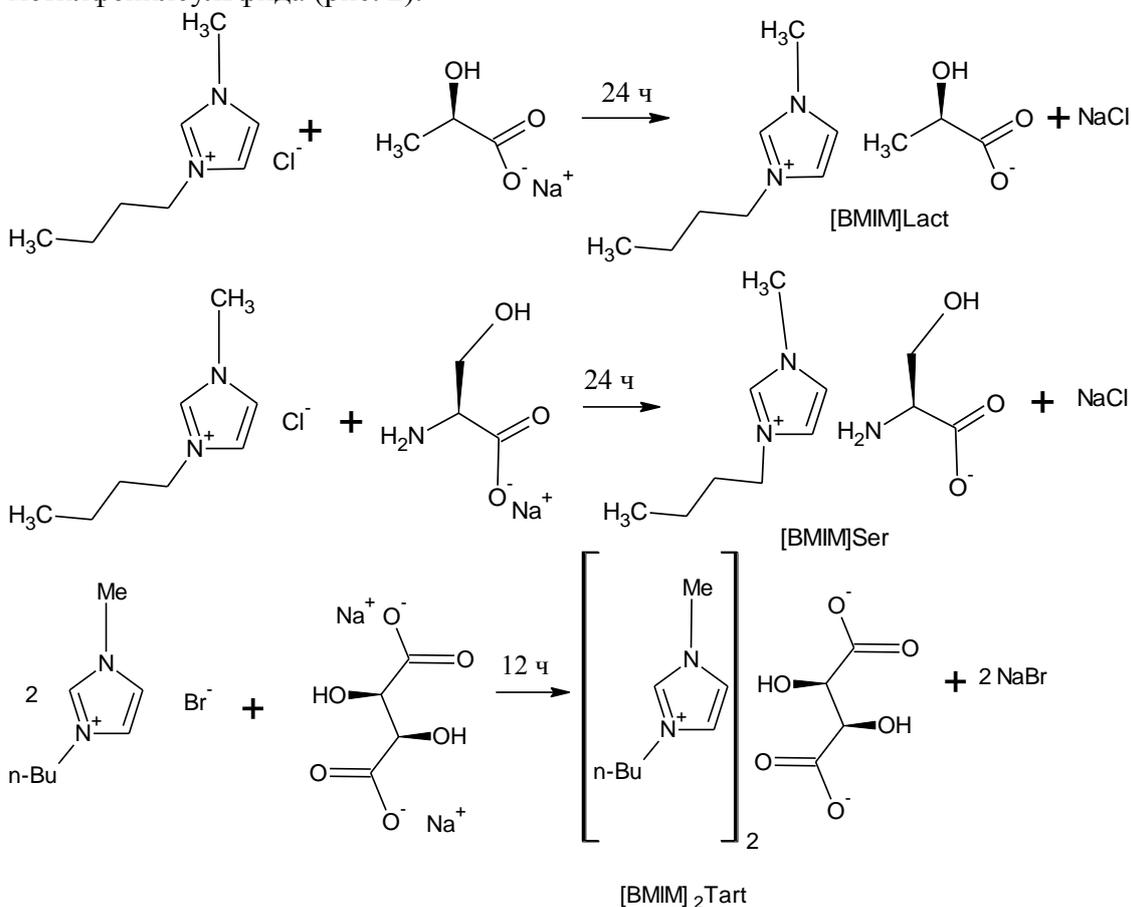


Рисунок 2. Синтез ионных жидкостей с хиральным центром в анионе.

Среди окислителей наилучшие результаты были достигнуты при использовании пероксида бензоила (выход сульфоксида 90 %). В дальнейшем пероксид бензоила использовали для окисления метилфенилсульфида в ионной жидкости без органического растворителя. Окислитель и сульфид легко растворялись в ионных жидкостях и после перемешивания при комнатной температуре в течение 24 часов был получен метилфенилсульфоксид с выходом более 60 %.

Во всех случаях величина энантиомерного избытка не превышала 10 % и была максимально для случая, где реакцию проводили в ионной жидкости в качестве растворителя. При этом зависимости от используемой ионной жидкости не наблюдалось (во всех трех случаях величина *ee* составила порядка 10 %).

При проведении окисления метилфенилсульфида в условиях модифицированной реакции Шарплесса с заменой диэтилтартрата на (*R,R*)-тарترات 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM]₂Tart) и использовании пероксида водорода в качестве окислителя выход метилфенилсульфоксида составил 87 % при энантиомерном избытке *ee* = 79 %.

2.3 Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции

По данным хроматомасс-спектрометрического анализа образец прямогонной бензиновой фракции (АО «Конденсат», г. Аксай, Казахстан) содержал относительно легко окисляемые сульфиды, меркаптаны и производные тиофена, содержание общей серы составляло 700 ppm. Сравнение каталитической активности солей переходных металлов проводилось в условиях, аналогичных для смесей, моделирующих нефтяные фракции. Полученные результаты также свидетельствует о большей каталитической активности молибдата натрия по сравнению с солями других металлов (рис. 3).

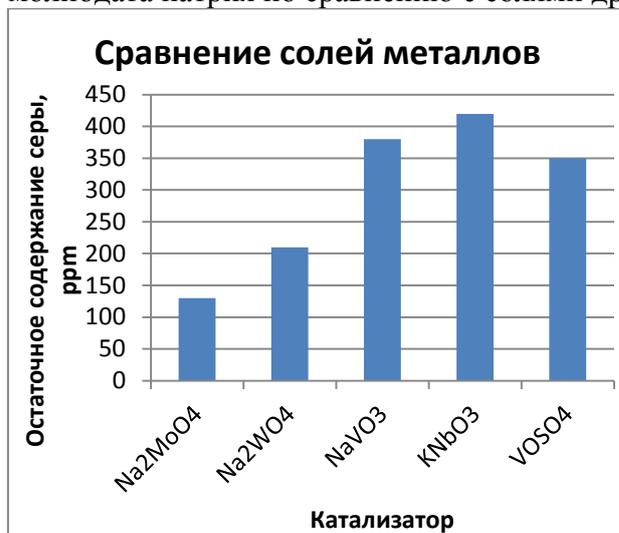


Рисунок 3. Сравнение каталитической активности солей металлов при окислении сернистых соединений прямогонной бензиновой фракции. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение H₂O₂:S:Me = 400:100:1 по молям, исходное содержание серы – 700 ppm.



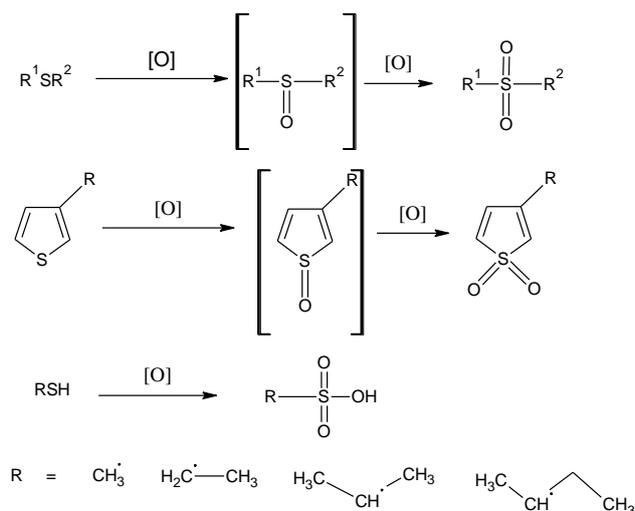
Рисунок 4. Влияние концентрации катализатора на глубину протекания обессеривания. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение H₂O₂:S = 4:1 по молям, исходное содержание серы – 700 ppm.

Таблица 3. Зависимость остаточного содержания серы в прямогонной бензиновой фракции от количества добавленного пероксида водорода. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение Mo:S = 1:200 по молям, исходное содержание серы – 700 ppm.

$\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}$ (мольн.)	Остаточное содержание серы, ppm	Степень обессеривания, %
1	347	50
2	135	81
4	96	86
6	84	88

Оптимальное соотношение молибден : сера, позволяющее добиться наибольшей степени обессеривания, составляет 1 : 200 (рис. 4). При меньшей концентрации молибдена остаточное содержание серы в аналогичных условиях повышается, что можно объяснить снижением концентрации активного пероксокомплекса молибдена в водном растворе. При повышении концентрации молибдата также наблюдается повышение остаточного содержания общей серы в очищенном топливе, что может быть связано с повышением скорости разложения образующегося пероксокомплекса молибдена.

Недостаток пероксида водорода при соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 1:1$ не позволяет добиться высокой степени обессеривания (табл. 3), так как основными продуктами окисления сульфидов и производных тиофена являются соответствующие сульфоны, которые образуются при присоединении двух атомов кислорода к атому серы, а меркаптанов – сульфокислоты, которые образуются при присоединении соответственно трех атомов кислорода к атому серы:



Поэтому, оптимальным соотношением пероксида водорода и серы является 4:1 (табл. 3), что согласуется с приведенными реакциями и содержанием меркаптанов в топливе (350 ppm), так как для полного окисления меркаптанов требуется 3 моля пероксида водорода на моль серы и соотношение пероксид водорода : сера 2:1 недостаточно для полного протекания реакции. При дальнейшем увеличении количества пероксида водорода содержание остаточной серы в топливе снижается незначительно (с 96 до 84 ppm).

Добавление органических или минеральных кислот позволяет существенно повысить глубину обессеривания – до значений менее 10 ppm. Наилучше результаты были получены при использовании трифторуксусной кислоты. Использование кислот в качестве единственного катализатора окисления серосодержащих соединений без добавления соли металла приводит к худшим результатам, чем использование комбинированной каталитической смеси (рис. 5)



Рисунок 5. Окисление с добавлением кислот в присутствии и отсутствии металла (2 ч, 20°C, соотношение H₂O₂:S:Mo = 400:100:1, соотношение кислота:S=1:1, исходное содержание серы – 700 ppm).



Рисунок 6. Влияние времени реакции окисления на глубину обессеривания прямоугольной бензиновой фракции. Условия реакции: температура 40 °С, соотношение H₂O₂:S:Mo:H₂SO₄ = 400:100:1:100 по молям, исходное содержание серы – 700 ppm.

Данные кинетических исследований (рис. 6) показывают, что основное количество сернистых соединений окисляется за первые 2 часа. При этом для получения топлива с ультранизким содержанием серы, соответствующего классу К-5 (Евро-5) (менее 10 ppm), необходимо проводить реакцию окисления не менее 4 часов.

Для определения наиболее эффективного метода извлечения окисленных сернистых соединений, образец прямоугольной бензиновой фракции с содержанием общей серы 700 ppm окисляли в условиях, позволяющих окислять практически все сернистые соединения (2 ч, температура 40 °С, соотношение H₂O₂:S:Mo:H₂SO₄ = 400:100:1:100 по молям). Было наработано 500 мл окисленной бензиновой фракции, для извлечения продуктов окисления сернистых соединений из которой были использованы экстракционные и адсорбционные методы. Результаты сравнения действия различных экстрагентов приведены на рис. 7.

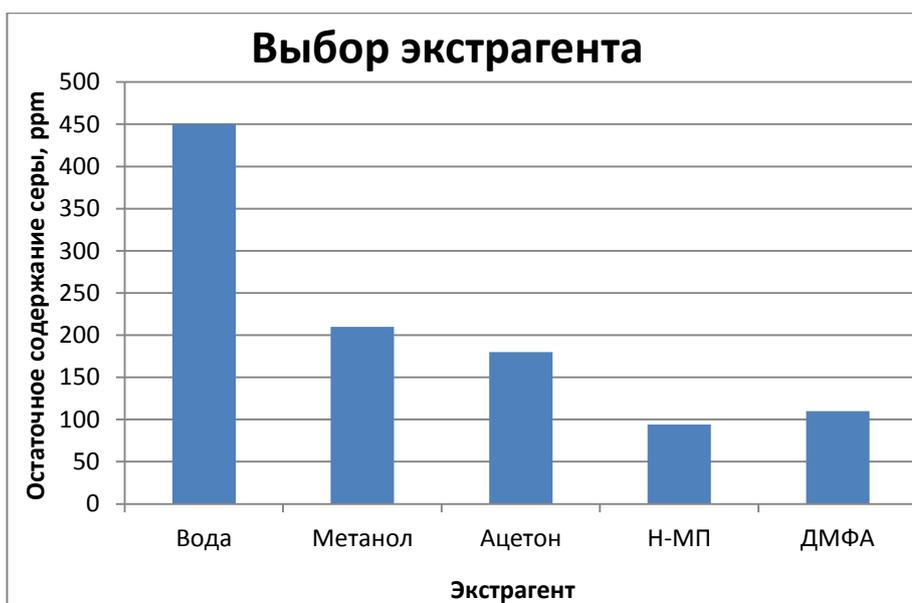


Рисунок 7. Подбор наиболее эффективного экстрагента окисленных соединений серы (соотношение топливо:экстрагент = 1:1 по объему, однократная экстракция, температура 20°C). Исходное содержание серы в бензиновой фракции – 700 ppm.

Наилучшие результаты по извлечению окисленных сернистых соединений достигаются при использовании в качестве экстрагентов диметилформаида (ДМФА) и *N*-метилпирролидона (Н-МП). Данный метод позволяет добиться снижения содержания серы в топливе до значения менее 10 ppm лишь за 4 экстракции. Варьирование количества экстрагента не приводит к существенному улучшению результатов экстракции (табл. 4).

Таблица 4. Влияние соотношения топливо : экстрагент на полноту извлечения окисленных соединений серы (экстрагент ДМФА, однократная экстракция, температура 20°C). Исходное содержание серы в бензиновой фракции – 700 ppm.

Соотношение топливо:экстрагент (по объему)	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения сернистых соединений, %
100 : 1	650	7
10 : 1	580	17
5 : 1	430	39
1 : 1	110	84
1 : 10	83	88

Таблица 5. Адсорбция окисленных соединений серы на различных сорбентах (масса сорбента 4 г, объем пропущенного топлива 20 мл). Исходное содержание серы в – 700 ppm.

Адсорбент	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения сернистых соединений, %
Силикагель АСКГ	5	99
Оксид алюминия	8	99
Сульфатированный оксид алюминия	4	99
Катионит КУ-2	530	24
Уголь активированный	105	85

Сульфуголь	84	88
Цеолит NaX	234	67
Цеолит NaA	347	50

Наиболее эффективными сорбентами для извлечения окисленных соединений серы (табл. 5) являются силикагель АСКГ, оксид алюминия и сульфатированный оксид алюминия. Опыты по регенерации полученных сорбентов показывают, что наиболее эффективный и простой способ регенерации – выжигание продуктов окисления сернистых соединений с поверхности адсорбента потоком горячего воздуха при температуре 500°C, Термогравиметрический анализ для оксида алюминия показывает, что полное сгорание всех адсорбированных веществ протекает при температуре 500°C (рис. 8), и после первой регенерации не наблюдалось снижения сероёмкости оксида алюминия.

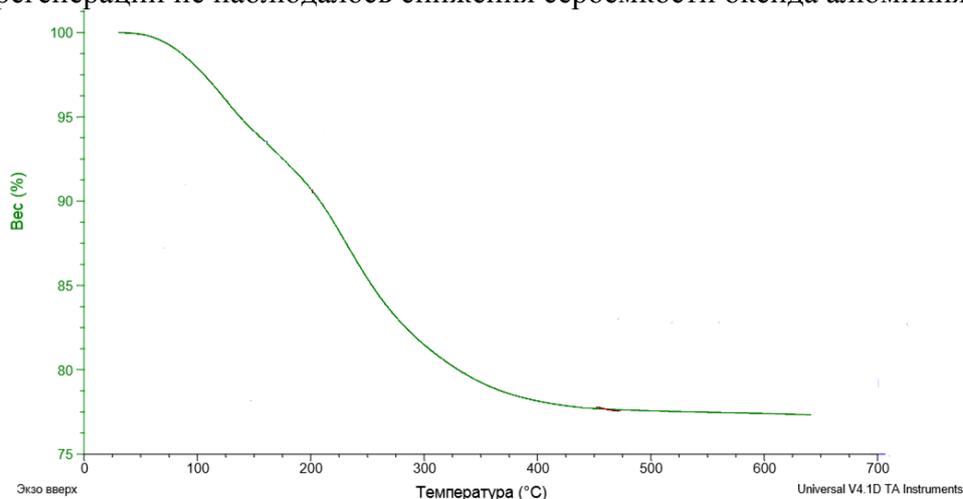


Рисунок 8. Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) оксида алюминия после проведения на нем адсорбции продуктов окисления сероорганических соединений .

Таким образом, сочетание окисления пероксидом водорода в присутствии комбинированных катализаторов, состоящих из соли переходного металла и минеральной или органической кислоты, в сочетании с адсорбцией продуктов окисления сернистых соединений позволяет снижать содержание серы в углеводородной фракции до ультранизких значений (менее 10 ppm).

2.4. Окислительное обессеривание широкой бензиновой фракции каталитического крекинга

Процесс окислительного обессеривания широкой бензиновой фракции каталитического крекинга может использоваться для частичного удаления серосодержащих соединений с целью смягчения условий гидроочистки (понижения давления водорода) и, как следствие, минимизацию потерь непредельных соединений и потери октанового числа. Использование окислительного метода для полного удаления сернистых соединений из бензиновой фракции каталитического крекинга нецелесообразно вследствие высокого содержания олефинов в углеводородной фракции и нецелевого расхода пероксида водорода на окисление непредельных соединений (табл. 6).

Таблица 6. Остаточное содержание серы (ppm) в смесях, моделирующих окислительное обессеривание во фракциях с высоким содержанием олефинов (40°C, 3 ч, мольное соотношение S:H₂O₂:Mo = 1:4:0.005 или S:H₂O₂:HCOOH = 1:4:1; содержание серы в модельной смеси до окисления 1770 ppm)

Состав смеси	Катализатор		
	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ WO ₄	HCOOH
Метилфенилсульфид + октан	5	6	47

Метилфенилсульфид + октан +циклогексен	510	435	1100
Метилфенилсульфид + октан + дибутиловый эфир	7	5	35

Эффект торможения окисления сернистых соединений в присутствии олефина прослеживается как при использовании солей переходных металлов в качестве катализаторов окисления, так и при использовании муравьиной кислоты.

При повышении температуры окисление также протекает менее селективно и негативно сказывается на глубине обессеривания. Результаты по остаточному содержанию общей серы в широкой бензиновой фракции каталитического крекинга вакуумного газойля после окисления при различных температурах приведены на рис. 9.

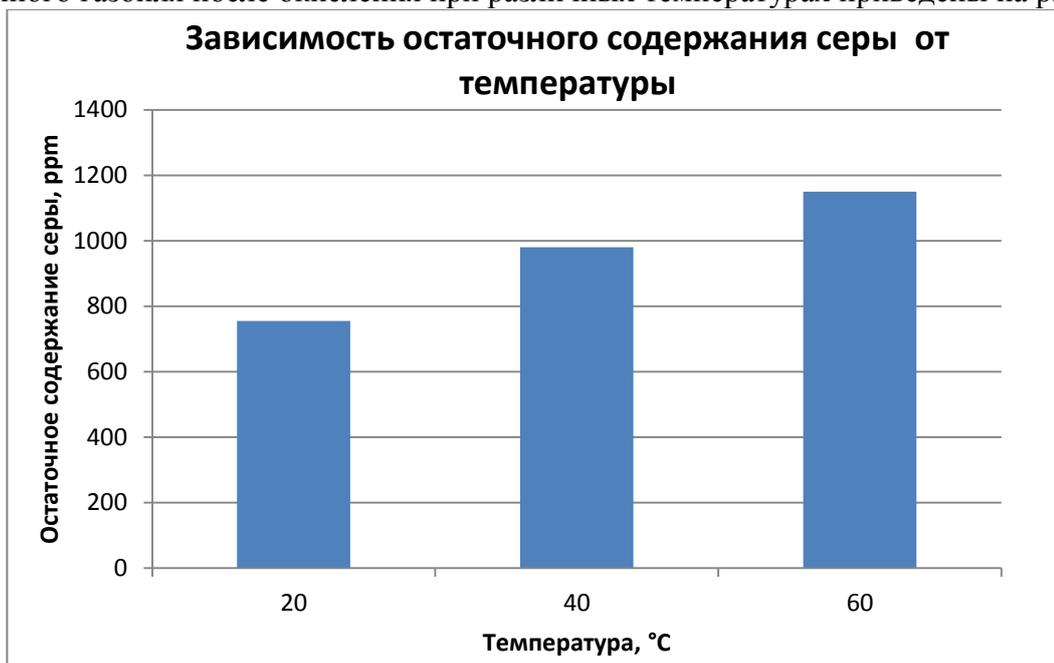


Рисунок 9. Зависимость остаточного содержания серы от температуры в бензине каталитического крекинга после проведения окисления. Условия реакции (3 ч, соотношение сера : молибден : пероксид водорода = 100:1:400 по молям). Исходное содержание серы 2500 ppm.

Лучшие показатели обессеривания при 20 °С объясняются тем, что при более высокой температуре возрастают скорости побочных реакций и окислитель непроизводительно расходуется на процесс окисления олефинов до эпоксидов и спиртов.

Добавление кислот также ведет к снижению селективности реакций окисления сернистых соединений, в то время как добавление ацетона позволяет достичь лучших результатов в отличие от окислительного обессеривания прямогонной бензиновой фракции (рис. 10).



Рисунок 10. Зависимость остаточного содержания общей серы в бензине каталитического крекинга после окисления в присутствии различных добавок. Условия реакции (3 ч, соотношение сера : молибден : пероксид водорода : добавка = 100:1:400:100 по молям). Исходное содержание серы 2500 ppm.

Лучшие результаты при использовании ацетона в качестве добавки могут быть связаны с тем, что в присутствии пероксида ацетона, образующегося *in situ*, окислителя более сильного, чем пероксид водорода, образуется большая концентрация активного пероксокомплекса металла. Пероксид ацетона достаточно мягкий окислитель, поэтому протекание побочных реакций окисления непредельных соединений сведено к минимуму. Добавление же кислот к окислительной каталитической системе в отличие от обессеривания прямогонного бензина приводит к повышению остаточного содержания серы, что, по-видимому, обусловлено нецелевым расходом пероксида водорода на окисление олефинов. Таким образом, добавление ацетона позволяет улучшить показатели окисления, увеличить его селективность и повысить эффективность процесса окислительного обессеривания. Так как бензин каталитического крекинга в отличие от прямогонной бензиновой фракции содержит до 20 % олефинов, для данного типа углеводородной фракции также проводили поиск эффективного метода извлечения продуктов окисления сернистых соединений. Сравнение экстракционного и адсорбционного методов приведено на рис. 11.



Рисунок 11. Зависимость содержания серы от способа извлечения продуктов окисления из бензина каталитического крекинга. Условия реакции (3 ч, соотношение сера : молибден : пероксид водорода = 100:1:400 по молям, соотношение экстрагент : топливо = 1:1 (по объему), количество адсорбента 4 г на 20 мл топлива). Исходное содержание серы 2500 ppm.

Для извлечения продуктов окисления сернистых соединений из бензина каталитического крекинга целесообразно использовать метод экстракции с использованием ДМФА. Худшие результаты при использовании адсорбционного метода могут быть объяснены конкурирующим действием олефинов за кислотные центры адсорбента. Таким образом, для частичного снижения содержания общей серы в продуктах крекинга необходимо проводить мягкое окисление (без добавления кислот) при комнатной температуре в сочетании с экстракционными методами (ДМФА, Н-МП и т.д.), т.к. из-за высокого содержания олефинов использование адсорбционного метода не позволяет полностью извлекать продукты окисления сернистых соединений.

2.5 Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции

Окислительное обессеривание проводили на образце прямогонной дизельной фракции с температурами выкипания 240 – 345 °С и содержанием общей серы 2000 ppm. По данным хроматомасс-спектрометрического анализа сернистые соединения в данном топливе представлены в основном производными бензо- и дибензотиофена.

По аналогии с более легкими фракциями проводили исследования сравнения каталитической активности солей переходных металлов, влиянию концентрации металла и пероксида водорода на глубину обессеривания, и влиянию кислотных добавок. Полученные результаты свидетельствуют о большей каталитической активности молибдата натрия. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании серной кислоты, окисление производных бензо- и дибензотиофенов целесообразно проводить при повышенной температуре (70°С):

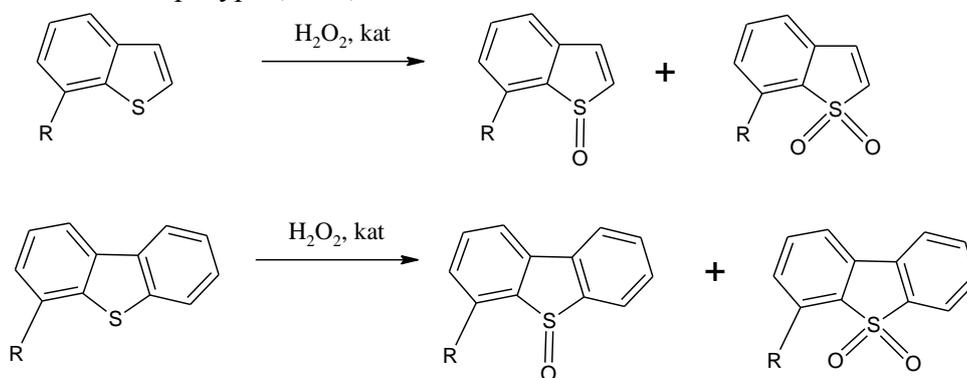




Рисунок 12. Влияние продолжительности реакции окисления на глубину обессеривания прямогонной дизельной фракции. Условия реакции: температура 70 °С, соотношение S:Мо:H₂SO₄ = 200:1:200 по молям, исходное содержание серы – 2000 ppm.

Как видно из полученных кривых (рис.12), основная масса сернистых соединений (~ 95 %) окисляется за 2 ч. Для достижения показателя по содержанию общей серы в дизельном топливе менее 10 ppm необходимо проводить окисление не менее 6 часов, а для преодоления эффекта разбавления сернистых соединений при окислении пероксид водорода необходимо добавлять в 6-кратном мольном избытке по отношению к сере.

Условия окисления, позволяющие добиться снижения содержания серы до ультранизких значений (менее 10 ppm) были использованы также и для очистки образца дизельного топлива ООО «Иркутская нефтяная компания» с содержанием общей серы 460 ppm. Исходную и очищенную дизельные фракции анализировали на соответствие всем показателям качества (плотность, температура вспышки, окислительная стабильность и т.д.). Результаты показывают, что метод позволяет получать топливо, соответствующее по содержанию серы классу К-5 по техническому регламенту Таможенного союза (содержание серы 3 ppm в обессеренной фракции). Такой показатель как окислительная стабильность также соответствует требованиям, что говорит о селективном окислении сернистых соединений при контакте топлива с окислительной системой и минимальном вкладе побочных реакций. Снижение содержания общей серы несколько снижает смазывающие свойства топлива и негативно влияет на температуру фильтруемости, однако эти изменения можно нивелировать добавлением соответствующих функциональных присадок. Таким образом, окислительная система, состоящая из соли переходного металла, пероксида водорода и кислоты в сочетании с адсорбцией продуктов окисления позволяет получать дизельное топливо с ультранизким содержанием серы (не более 10 ppm), однако условия проведения реакции необходимо поддерживать более жесткие по сравнению с окислительным обессериванием бензиновой фракции.

2.6 Окислительное обессеривание нефти и газового конденсата

Окислительное обессеривание пероксидом водорода в присутствии соли переходного металла в качестве катализатора было использовано для перевода образца газового конденсата с содержанием общей серы 1,4% из класса «высокосернистый» в класс «сернистый», а также образца сырой нефти с содержанием общей серы 0,76 % из класса «сернистый» в класс «малосернистый». Известно, что чем меньше содержание общей серы в исходном углеводородном сырье, тем выше его стоимость. Поэтому если эксплуатационные расходы на перевод нефти из класса в класс меньше, чем разница в

стоимости разных классов нефти, то такая технология является экономически обоснованной. Используемые для окисления сернистых соединений в светлых нефтяных фракциях соли переходных металлов сравнивали также при окислении сернистых соединений в газовом конденсате. Полученные результаты приведены на рис. 13.

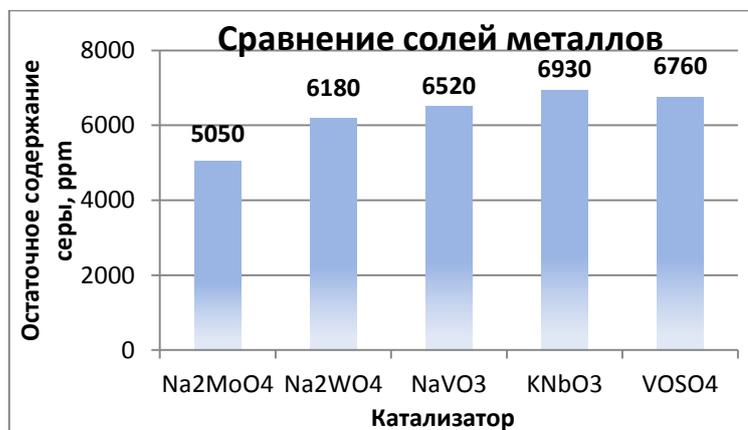


Рисунок 13. Сравнение действия солей металлов в качестве катализаторов при окислительном обессеривании газового конденсата. Исходное содержание серы – 14110 ppm. Условия реакции, 2 ч 20°C, мольное соотношение металл : S : H₂O₂ = 1:100:200. Экстракция продуктов окисления сернистых соединений ДМФА (объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1).

Наиболее активным катализатором в окислении сернистых соединений газового конденсата является молибдат натрия. Все использованные в качестве катализаторов соединения металлов позволяют перевести газовый конденсат из класса «высокосернистый» в класс «сернистый» (менее 8000 ppm). Поэтому выбор металла для дальнейших опытов осуществлялся исходя из экономической составляющей и был сделан в пользу молибдата натрия.

Полученный оптимальный состав окислительной системы и условия реакции окисления газового конденсата были использованы для перевода образца нефти (Жанажолское месторождение, Казахстан) с содержанием общей серы 0,76% из класса «сернистый» в класс «малосернистый»; при этом первоначально проводили оптимизацию дозровок окислительной смеси. Так как для перевода нефти из одного класса в другой необходимо окислить и экстрагировать 0,16% общей серы, то расчеты окислителя проводили также по отношению к тому количеству общей серы, которую необходимо окислить и извлечь из нефти. Результаты по обессериванию образца нефти при различных дозировках окислителя приведены в табл. 7.

Таблица 7. Окислительное обессеривание нефти при различных дозировках окислительной системы. Исходное содержание серы 7600 ppm, условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение Mo : S : H₂O₂ = 1:200:400. Соотношение экстрагент:нефть = 1:1 (по объему). Экстрагент – обводненный ДМФА с содержанием органического растворителя 67% об.

Количество общей серы, на окисление которой рассчитывалась дозировка окислительной системы, ppm	Остаточное содержание общей серы, ppm
7600	4930
4000	5350
2000	5680

Из результатов по оптимизации дозировок видно, что для окисления 2000 ppm сернистых соединений вполне достаточно стехиометрического количества пероксида водорода. Данный факт также указывает и на то, что окисление сернистых соединений выбранной окислительной системой протекает селективно и окислитель расходуется только на реакции с серосодержащими соединениями.

Таким образом, использование метода окислительного обессеривания позволяет существенно снижать содержание общей серы в жидком углеводородном сырье (нефть, газовый конденсат), переводя из класса «высокосернистый» в класс «сернистый» (или «малосернистый»), что в свою очередь создает экономическую обоснованность для применения данной технологии.

2.7 Окислительное обессеривание жидких продуктов, получаемых термической экстракцией горючего сланца

В настоящей работе для очистки от серы сланцевой нефти, полученной термической экстракцией органического вещества из сланцевой породы в сверхкритических условиях толуолом, в качестве объекта исследования был взят горючий сланец из месторождения поселка «Сланцы-2» Ленинградской области. Окислительное обессеривание полученной сланцевой нефти в виде толуольного экстракта с содержанием общей серы 980 ppm проводили в присутствии каталитической окислительной системы, которую готовили добавлением дивудного молибдата натрия и кислоты (серная, фосфорная, трифторуксусная кислота) к 50%-ному водному раствору пероксида водорода (табл. 8,9).

Таблица 8. Влияние продолжительности окисления на степень извлечения сернистых соединений. Условия реакции: температура 20°C, соотношение молибден:сера:трифторуксусная кислота:пероксид водорода = 1:100:100:300, экстрагент ДМФА:вода = 4:1 (об.).

Время реакции, ч	Остаточное содержание серы, ppm	Степень удаления серы, %
1	890	9
3	600	39
6	550	44

Таблица 9. Влияние природы кислоты на степень обессеривания сланцевой нефти. Условия реакции: температура 20°C, соотношение молибден:сера:кислота:пероксид водорода = 1:100:100:300, экстрагент ДМФА:вода = 4:1 (об.).

Кислота	Остаточное содержание серы, ppm	Степень удаления серы, %
Серная	660	33
Метансульфокислота	640	35
Ортофосфорная	680	31
Трифторуксусная	600	39

Приведенные данные свидетельствуют, что наиболее эффективно для обессеривания использование в качестве добавки трифторуксусной кислоты, в присутствии которой обеспечивается удаление 44% общей серы из углеводородной фракции. Остающиеся сернистые соединения могут представлять собой конденсированные серосодержащиеся гетероциклические соединения, имеющие фрагменты тиофена, которые обладают низкой способностью к окислению. Такое предварительное обессеривание не обеспечивает полное удаление сернистых соединений,

но может существенно снизить затраты на проведение в дальнейшем гидроочистки углеводородного сырья, получаемого при переработке горючего сланца.

2.8 Исследование протекания побочных реакций в углеводородной среде при проведении окисления

Для того чтобы ответить на вопрос о протекании побочных реакций в углеводородной среде модельные смеси алкилароматических углеводородов (как наиболее легко окисляемых компонентов светлых фракций) подвергали окислению в условиях, при которых проводили окислительное обессеривание светлых нефтяных дистиллятов. Модельную смесь готовили растворением соответствующего алкилароматического субстрата в инертной среде *n*-додекана. В качестве алкилароматических соединений выбирали те, которые часто встречаются в прямогонных светлых фракциях и содержат первичный, вторичный или третичный атом углерода. Полученные результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10. Окисление модельных смесей алкилароматических соединений с добавлением серной кислоты при нагревании. Массовая доля алкилароматического соединения в модельной смеси 1%. Условия реакции, 50°C, соотношение Мо:субстрат:H₂SO₄: H₂O₂=1:200:200:800.

Время, ч	Количество прореагировавшего субстрата, масс. %				
	Толуол	<i>o</i> -Ксилол	Этилбензол	Кумол	α -метилнафталин
1	1,3	0,6	1,3	0,6	1,2
2	1,8	2,2	2,3	1,3	2,4
4	2,1	2,5	3,7	1,9	2,9
6	2,8	3,0	4,2	2,9	3,8

Наиболее активно с окислительным комплексом реагируют этилбензол и α -метилнафталин, количество прореагировавшего субстрата в наиболее жестких условиях не превышает 5 %, что позволяет утверждать о высокой селективности реакций окисления сернистых соединений в углеводородной среде для описанной выше окислительной системы.

Эти эксперименты показывают, что протекание побочных реакций с использованием окислительной системы, состоящей из пероксида водорода, соли переходного металла и кислоты, незначительно. Данный вывод позволяет целенаправленно расходовать окислитель только на окисление сероорганических соединений, и утверждать, что другие качества топлива (плотность, температура вспышки и т.д.) не будут затронуты при проведении окислительного обессеривания.

2.9 Использование озона для окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций

Пероксид водорода в качестве окислителя позволяет снижать содержание серы до требуемого уровня практически в любых типах углеводородного сырья, но при высоких содержаниях серы в легких фракциях (более 5000 ppm) его использование связано с высокими эксплуатационными расходами, напрямую зависящими от количества удаляемой общей серы. Чтобы процесс окислительного обессеривания можно было использовать при любом содержании общей серы необходимы другие доступные и более дешевые окислители, например озон. Озон имеет ряд преимуществ: невысокая цена по сравнению с алкилгидропероксидами и пероксидом водорода и отсутствие проблемы

отделения продуктов восстановления, вместе с тем непосредственное озонирование топлива сопряжено с образованием взрывоопасных смесей.

Решением этой проблемы может быть использование солей различных металлов в качестве катализаторов озонирования топлива, что позволяет улучшить окислительную способность озона в реакциях окисления сероорганических соединений за счет дополнительного образования свободных радикалов.

Для проведения окисления серосодержащих соединений прямогонной бензиновой и дизельной фракций были взяты различные соли переходных металлов в качестве регенерируемого озонем окислителя. За счет возможного образования свободных гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$ существует возможность дополнительного окисления трудноокисляемых серосодержащих соединений по сравнению с обычным окислением кислородом или пероксидом водорода и реализации окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций (рис. 14).

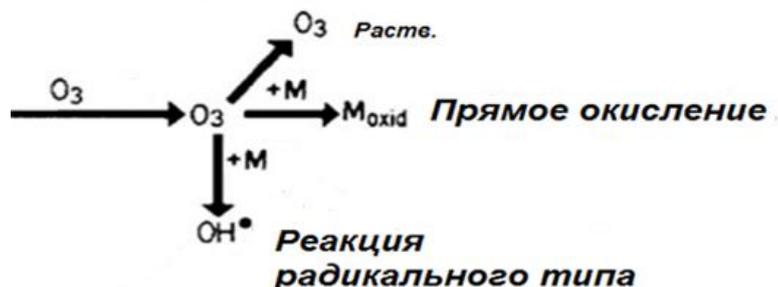


Рисунок 14. Взаимодействие озона с водным раствором соли переходного металла

На первой стадии раствор соли металла с добавлением органического лиганда озонируется, после чего озонированный катализатор, содержащий свободные радикалы, добавляется к образцу топлива (рис. 15). Таким образом, реакция сероорганических соединений топлива с катализатором и окислителем происходит без непосредственного контакта с озоном, что исключает возникновение взрывоопасных смесей.

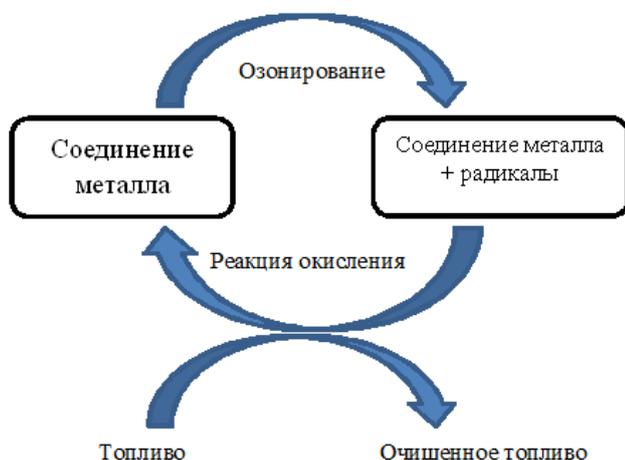


Рисунок 15. Схема проведения окислительного обессеривания

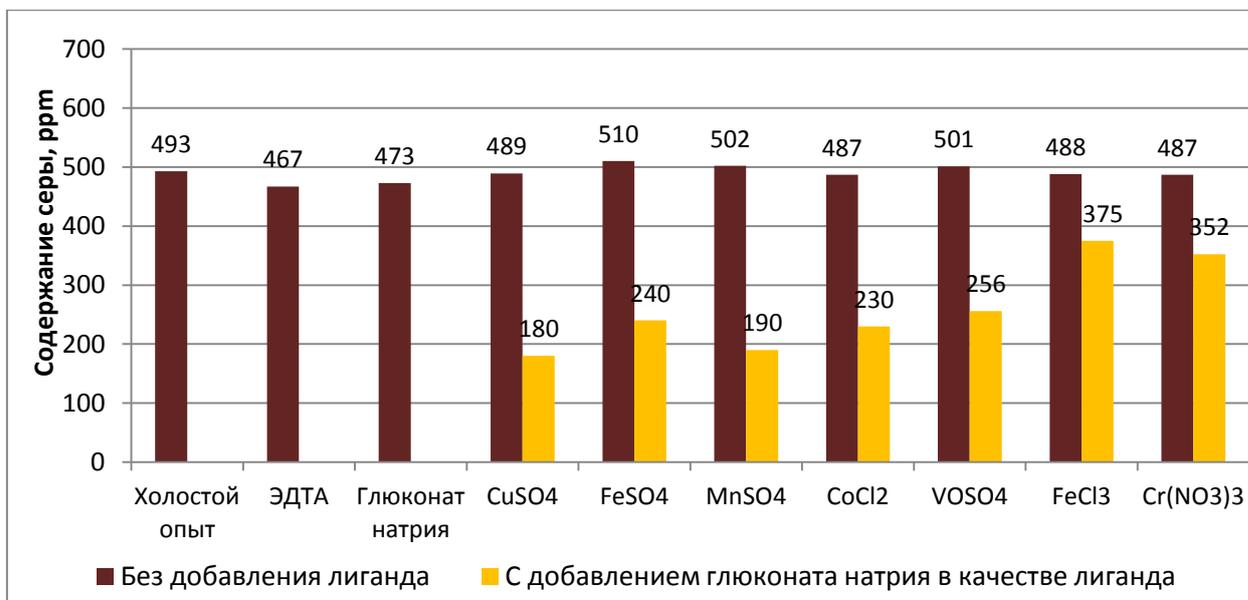


Рисунок 16. Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции с использованием озона. Исходное содержание серы 700 ppm, время реакции 2 ч, время озонирования окислительной системы 1 час.

Результаты окислительного обессеривания с использованием каталитических систем на основе солей переходных металлов (рис. 16) свидетельствуют о необходимости добавления лиганда для протекания реакций окисления. Наибольший эффект дают катализаторы на основе солей меди, кобальта и марганца; это согласуется с литературными данными об увеличении окислительной способности озона в присутствии ионов этих металлов.

При использовании катализаторов на основе только глюконата натрия или этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в отсутствие соединений металлов заметного снижения содержания остаточной серы не происходит, т.о. сами лиганды, содержащие функциональные группы, не катализируют окисление серосодержащих соединений нефти.

Выводы

1. Разработана каталитическая окислительная система для глубокого окислительного обессеривания прямогонных бензиновой и дизельной фракций на основе пероксида водорода и солей переходных металлов, позволяющая достигать ультранизких значений содержания серы (менее 10 ppm).

2. Разработана каталитическая окислительная система для перевода нефти и газового конденсата из класса с более высоким содержанием общей серы в класс с более низким содержанием общей серы.

3. Разработан способ снижения содержания общей серы в продуктах термической экстракции горючих сланцев (сланцевой нефти) на основе пероксида водорода и солей переходных металлов.

4. Установлена возможность окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций с использованием озона в качестве окислителя без непосредственного контакта окислителя с топливом.

5. Доказано отсутствие негативного влияния каталитических окислительных систем на основе солей переходных металлов и пероксида водорода на углеводородный состав и качество топлив.

6. Проведено асимметрическое окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей и солей переходных металлов.

7. Доказана возможность использования каталитических окислительных систем на основе пероксида водорода и солей переходных металлов для частичного снижения содержания серы в углеводородных фракциях с высоким содержанием олефинов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Рахманов Э.В., Чжун Синянь, Тараканова А.В., Анисимов А.В., Акопян А.В., Балеева Н.С. Синтез и каталитические свойства инденильных пероксокомплексов ниобия // Журнал общей химии. 2012. Т.82. № 6. С. 960 – 963.
2. Акопян А.В., Рахманов Э.В., Григорьев Д.А., Рыжов М.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В. Стереоселективное окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей // Журнал общей химии. 2014. Т.84. № 7. С. 1105–1112.
3. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин А.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. 2014. Т.54. № 1. С. 49–52.
4. Рахманов Э.В., Баранова С.В., Ван Цзысяо, Тараканова А.В., Кардашев С.В., Акопян А.В., Наранов Е.Р., Ощепков М.С., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание пероксидом водорода смесей, моделирующих дизельное топливо, с использованием азакраун-эфиров // Нефтехимия. 2014. Т.54. № 4. С. 318–327.
5. Анисимов А.В., Кардашев С.В., Акопян А.В., Теренина М.В., Поликарпова П.Д., Винокуров В.А., Караханов Э.А. Снижение содержания серы в жидких продуктах, получаемых экстракцией горючего сланца // Химия твердого топлива. 2015. № 5. С. 59 – 60.
6. Акопян А.В., Иванов Е.В., Поликарпова П.Д., Тараканова А.В., Рахманов Э.В., Полякова О.А., Анисимов А.В., Винокуров В.А., Караханов Э.А. Окислительное обессеривание углеводородного топлива с высоким содержанием олефинов // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 426 – 429.
7. Акопян А.В., Григорьев Д.А., Рыжов М.В., Рахманов Э.В. Стереоселективное окисление сульфидов в присутствии хиральных ионных жидкостей // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013» [Электронный ресурс]. — М.: МАКС Пресс, 2013. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2344.htm
8. Акопян А.В., Rakhmanov E.V., Anisimov A.V. Stereoselective sulfides oxidation in the presence of chiral ionic liquids // 10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals «Catalysis in fine Chemicals». June 16-19 2013. Turku, Finland. Book of abstracts P. 12.
9. Акопян А.В., Рахманов Э.В., Анисимов А.В. Стереоселективное окисление сульфидов в присутствии хиральных ионных жидкостей // Всероссийская конференция с международным участием «Менделеев 2014». 1-4 апреля 2014. Санкт-Петербург, Россия. Тезисы докладов Т.2 С. 239.
10. Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Бабаджан Р., Рахманов Э.В., Анисимов А.В. Селективное окислительное обессеривание бензина каталитического крекинга в присутствии олефинов // XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. 16-19 сентября 2014. Московская обл., г. Звенигород, Россия. Тезисы докладов С. 37.
11. Поликарпова П.Д., Акопян А.В. Окислительная десульфуризация нефти и газового конденсата пероксидом водорода в присутствии комплексов переходных металлов

// Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015» [Электронный ресурс]. — М.: МАКС Пресс, 2015. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). 2015. Москва, Россия.

http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7112.htm

12. Акопян А.В., Рахманов Э.В., Григорьев Д.А., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций с использованием озона // XII Европейский конгресс по катализу. 30 августа – 4 сентября 2015. Казань, Россия. Тезисы докладов С. 1853.
13. Акопян А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Стереоселективное окисление сульфидов в присутствии хиральных ионных жидкостей // Тезисы IV Международной конференции «Современные проблемы химической физики». 5-9 октября 2015. Ереван. Армения. С. 95.