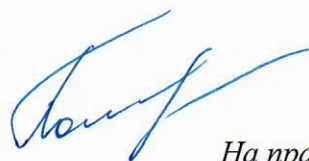


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Поликарпова Полина Димитровна

**Окислительные превращения сернистых соединений нефтяных
фракций в присутствии жидко- и твердофазных
каталитических систем, содержащих молибден, вольфрам и
ванадий**

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

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

Научные руководители — Анисимов Александр Владимирович

доктор химических наук, профессор

Акопян Аргам Виликович

кандидат химических наук

Официальные оппоненты — Неделькин Владимир Иванович

доктор химических наук, профессор,

ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-
дорожный государственный технический
университет (МАДИ)», профессор кафедры
дорожно-строительных материалов

Клюев Михаил Васильевич

доктор химических наук, профессор,

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
университет», профессор кафедры
органической и физической химии

Лядов Антон Сергеевич

кандидат химических наук,

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук (ИНХС
РАН), заведующий сектором № 1 «Химии
нефти им. С.С.Наметкина»

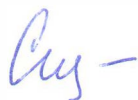
Защита диссертации состоится «15» ноября 2019 г. в 13 часов на
заседании диссертационного совета МГУ.02.06 Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г.Москва, ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: 7422990@mail.ru

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/234217435/>

Автореферат разослан «11» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи с увеличением доли сернистых и высокосернистых нефтей в общем объеме добычи особую актуальность приобретает задача поиска путей снижения содержания общей серы в сырых нефтях [1]. Сернистые соединения, содержащиеся в нефти, обладают высокой коррозионной активностью, негативно влияют на процессы нефтепереработки, отравляя катализаторы, ухудшают качество получаемых продуктов. Таким образом, значительное содержание серы в добываемой нефти приводит не только к снижению ее качества, но и конечной цены.

На сегодняшний день в нефтепереработке отсутствуют универсальные решения по удалению серы из нефти и тяжелого нефтяного сырья. Наиболее распространенный метод гидроочистки, используемый для удаления серы из нефтяных дистиллятов, неприменим для удаления серы из сырой нефти вследствие высокой стоимости технологии, негативного влияния соединений металлов и асфальтенов на катализаторы процессов переработки – крекинга и гидрокрекинга - и невозможность использования гидропроцессов на установках по подготовке нефти ввиду отсутствия доступных и недорогих источников водорода. В литературе описаны различные безводородные методы, позволяющие снижать содержание общей серы в различных видах углеводородного сырья (легкие и средние нефтяные фракции, синтетическая нефть и др.): экстракционные, адсорбционные, электрохимические и окислительные [2-5]. Особый интерес представляют окислительные методы, позволяющие переводить сернистые соединения в относительно легко извлекаемые сульфоксиды и сульфоны без значительного влияния на углеводородные компоненты нефтяной композиции. Важным условием при проведении окислительного обессеривания является повышенная селективность по отношению к сернистым соединениям (без окисления углеводородных компонентов) в сочетании с эффективным способом извлечения продуктов их окисления.

В процессах окислительного обессеривания важную роль играет катализатор, поскольку он отвечает за активацию окислителя. Наибольшее распространение в качестве катализаторов окислительного обессеривания получили соединения переходных металлов, таких как ванадий, вольфрам, молибден и т.д., поскольку они способны образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксидов [6].

Известные на сегодняшний день эффективные каталитические системы окислительного обессеривания являются гомогенными. В связи с трудностью, а чаще всего невозможностью регенерации таких катализаторов, активное развитие получают гетерогенные системы. Катализаторы окислительного обессеривания нефтяных фракций на мезопористых носителях, таких как SBA-15 и MCM-41, получают широкое распространение в последние годы благодаря своей высокой площади поверхности, упорядоченной структуре и узкому распределению пор по размерам [7]. Одним из

преимуществ таких катализаторов является легкость их модификации, а кислотность мезопористых носителей легко повысить дополнительным внедрением кислотных центров, в частности атомов алюминия. Поэтому использование таких систем в окислительных процессах и, в частности, в окислительном обессеривании нефтяных фракций становится весьма актуальным.

Степень разработанности темы диссертации. Литературный обзор диссертации охватывает практически полностью литературу по безводородным методам обессеривания нефтяных фракций и нефти за последние 10-12 лет. В диссертационной работе гетерогенные катализаторы на основе MCM-41 и SBA-15 полностью охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов. В работе детально изучены процессы окислительного обессеривания основных нефтяных фракций: бензиновая, дизельная и вакуумный газойль. Найдены оптимальные условия максимальной степени окисления модельных сернистых соединений нефтяных фракций. Разработаны методы эффективного извлечения продуктов окисления сернистых соединений из тяжелых нефтяных фракций.

Целью данной работы была разработка метода окислительного обессеривания нефтяных фракций в присутствии каталитических систем, содержащих вольфрам, молибден и ванадий.

Для достижения данной цели предполагалось решение следующих задач:

- Исследование окислительного обессеривания модельных смесей на основе сероорганических соединений, содержащихся в различных нефтяных фракциях; определение оптимальных условий реакции и состава гомогенных и гетерогенных каталитических систем, позволяющих достичь максимальной конверсии сернистых соединений.
- Сравнительное изучение процесса гомогенного жидкофазного окисления и окисления в присутствии гетерогенных катализаторов на основе мезопористых носителей на модельных смесях сероорганических соединений, а также в процессе окислительного обессеривания нефтяных фракций.
- Исследование активности наиболее эффективных катализаторов в процессе окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций.
- Подбор оптимальных условий окисления и извлечения окисленных сернистых соединений для максимального снижения содержания общей серы в тяжелых нефтяных фракциях.

Объект и предмет исследования:

- Нефтяные фракции: прямогонная бензиновая фракция (Казахстан, исходное содержание общей серы – 900 ppm), прямогонная дизельная фракция (Рязанский НПЗ,

исходное содержание общей серы – 10000 ppm), негидроочищенный вакуумный газойль (Московский НПЗ, исходное содержание общей серы – 15000 ppm).

- Гетерогенные катализаторы на основе мезопористых носителей типа MCM-41 и SBA-15.
- Окисление индивидуальных модельных сернистых соединений нефтяных фракций.
- Окислительное обессеривание нефтяных фракций.

Научная новизна работы. Проведено систематическое исследование окисления модельных смесей сернистых соединений, присутствующих в различных нефтяных фракциях, в жидкой фазе в двухфазной системе и в присутствии мезопористых гетерогенных катализаторов, содержащих в своей структуре атомы молибдена, вольфрама и ванадия. Разработаны относительно простые и доступные гетерогенные каталитические системы на основе мезопористых носителей, содержащие атомы молибдена и вольфрама, для полного окисления алкильных производных дибензотиофенов. Изучено влияние таких факторов, как температура и время окисления, природа и количество окислителя, природа и количество катализатора на степень обессеривания различных нефтяных фракций. Подобран эффективный способ извлечения окисленных сернистых соединений (сульфоксидов и сульфонов) из тяжелой нефтяной фракции (негидроочищенного вакуумного газойля). Впервые проведены исследования по оценке влияния природы и состава мезопористых катализаторов на степень обессеривания модельных смесей и реальных нефтяных фракций. Найдено определяющее влияние на процесс окисления сернистых соединений нефтяных фракций кислотности синтезированных гетерогенных катализаторов, регулировать которую можно изоморфным замещением кремния на алюминий или путем иммобилизации сульфогрупп на поверхность носителя. Исследовано влияние процесса окислительного обессеривания на углеводородную часть топлив и установлено, что окислительное обессеривание не оказывает значительного влияния на качественные характеристики моторных топлив.

Теоретическая и практическая ценность. Установлены закономерности окисления индивидуальных сероорганических соединений, присутствующих в светлых нефтяных дистиллятах, в нефтях и продуктах вторичной нефтепереработки. Практическая ценность работы заключается в том, что жидко- и твердофазные разработанные каталитические системы, содержащие молибден и вольфрам, позволяют эффективно снижать содержание общей серы в светлых и тяжелых нефтяных фракциях; найдены наиболее эффективные способы извлечения продуктов окисления сернистых соединений из дизельной фракции и негидроочищенного вакуумного газойля.

Полученные в диссертационной работе результаты могут лечь в основу технологии окислительного обессеривания углеводородных фракций с использованием пероксида водорода и гетерогенных мезопористых катализаторов, содержащих переходные металлы.

Поскольку проблема удаления сернистых соединений из углеводородного сырья является актуальной на сегодняшний день, полученные данные имеют не только фундаментальное значение, но и прикладное и могут быть использованы в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг." мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

Методология диссертационного исследования. Синтезированные в работе катализаторы на основе мезопористых носителей MCM-41 и SBA-15 были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: элементный анализ, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, твердотельный ЯМР (^{27}Al), просвечивающая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, термопрограммируемая десорбция аммиака. Определение состава продуктов реакции модельных смесей проводилось методом газо-адсорбционной хроматографии. Нефтяные фракции были исследованы следующими методами: рентгенофлуоресцентная энергодисперсионная спектрометрия, метод "имитированной дистилляции", хроматомасс-спектрометрический анализ; исследование качественных характеристик бензиновой и дизельной фракции проводили с помощью прибора Shatox, принцип работы которого заключается в определении детонационной стойкости бензинов, само воспламеняемости дизельных топлив и параметров масел на основании измерения их диэлектрической проницаемости и удельного объёмного сопротивления.

Положения, выносимые на защиту:

- Катализаторы на основе мезопористых носителей типа MCM-41 и SBA-15, содержащие в своем составе оксиды переходных металлов: молибден, ванадий и вольфрам, проявляют высокую активность в окислении модельных сернистых соединений. Добавление кислотных центров (атомов алюминия и сульфо-групп) в структуру мезопористых носителей положительно сказывается на активности катализаторов.
- Обессеривание светлых нефтяных фракций наиболее эффективно протекает в присутствии гетерогенных катализаторов на основе мезопористого носителя Al-SBA-15 (20), содержащих оксид молибдена.
- В отличие от светлых нефтяных фракций (прямогонная бензиновая и дизельная фракция), обессеривание которых эффективно протекает в присутствии гетерогенных катализаторов на основе мезопористых носителей MCM-41 и SBA-15, эффективное окислительное обессеривание негидроочищенного вакуумного газойля протекает только в присутствии жидкофазных катализаторов, содержащих соли молибдена или вольфрама.

Публикации. По материалам работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «нефтехимия», 1 патент на изобретение и 10 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: X международный промышленно-экономический форум «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе»; XXXV, XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике; XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2018»; 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”; XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии; V международная конференция «Современные проблемы химической физики»; 73-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2019»; 18th IUPAC International Symposium On Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18); VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых Органические и гибридные наноматериалы.

Достоверность результатов проведенных исследований не вызывает сомнений. Все носители и катализаторы, полученные в работе, охарактеризованы широким набором физико-химических методов анализа. Результаты каталитических исследований, опубликованные в международных и российских научных изданиях, получили положительные отзывы рецензентов – специалистов в области нефтехимии.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации провела сбор и систематизацию литературных данных, участвовала в обсуждении задач и постановке новых целей, решаемых в данной работе, подготовке и проведении синтезов и каталитических экспериментов, подтверждении структур катализаторов комплексом физико-химических методов, интерпретации полученных экспериментальных данных, формулировке основных научных выводов, подготовке материалов к опубликованию и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из 6 разделов: введения, обзора литературы по теме диссертационного исследования, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 18 схем, 57 рисунков и 39 таблиц. Список литературы включает 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и физико-химический анализ катализаторов

В качестве носителей для твердых катализаторов окисления сероорганических соединений были использованы мезопористые материалы типа MCM-41 и SBA-15. Для повышения кислотности указанные носители модифицировались атомами алюминия и

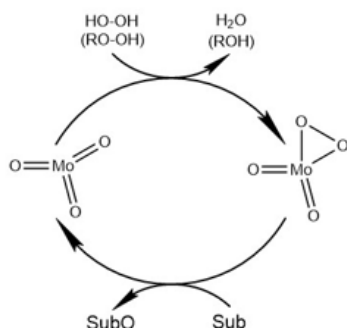


Схема 1. Образование пероксокомплекса молибдена, вступающего в реакцию окисления

сульфогруппами. В качестве активной части катализаторов были использованы оксиды молибдена, вольфрама и ванадия, способные образовывать пероксокомплексы, выступающие источником активного кислорода и способные вступать в реакцию окисления сероорганических соединений (схема 1).

Синтез катализаторов на основе MCM-41 проводили темплатным способом (схема 2). В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) был использован цетилтриметиламмоний бромид, в качестве источника кремния – тетраэтоксисилан, источника алюминия – изопропоксид алюминия.

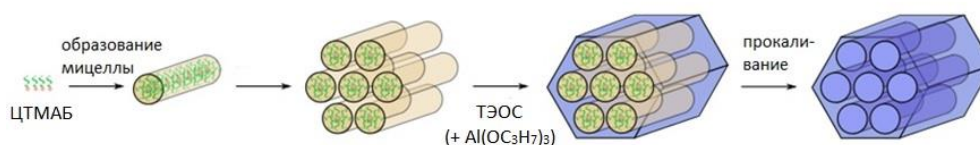


Схема 2. Синтез MCM-41

Синтез сульфосодержащего MCM-41 проводили по схеме, приведенной на схеме 3. Тиольные группы окисляли до сульфо-групп действием пероксида водорода, количество сульфо-групп определялось методом кислотно-основного титрования.

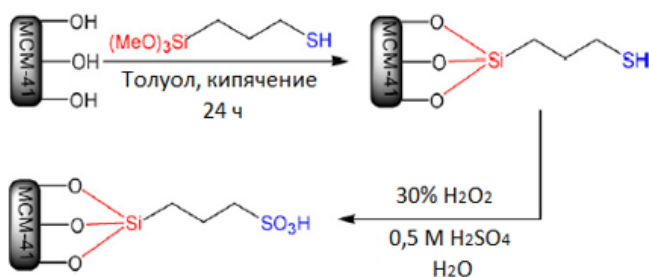


Схема 3. Синтез MCM-41, содержащего сульфогруппы

Модификацию носителей проводили методом пропитки, для чего носители помещали в растворы аммонийных солей соответствующих металлов, сушили от воды и прокачивали при 550°C.

Для всех образцов катализаторов были получены характерные для мезопористых носителей изотермы адсорбции/десорбции азота IV типа с выраженной петлей гистерезиса (рисунок 1).

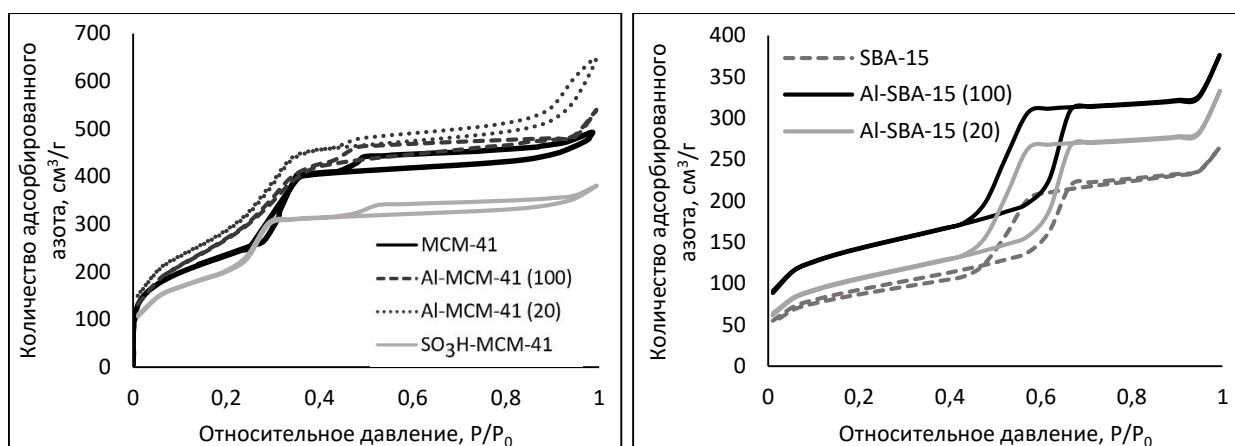


Рисунок 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота полученных катализаторов

Площади поверхности и объемы пор индивидуальных носителей выше, чем модифицированных образцов (таблица 1), что связано с частичным заполнением пор носителя при нанесении на его поверхность оксидов переходных металлов; нанесение сульфогрупп, наоборот, приводит к увеличению поверхности образца.

Таблица 1 – Текстульные характеристики носителей типа MCM-41

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å	Si/Al
MCM-41	846	0.75	25	-
Al-MCM-41 (100)	1164	0.69	26	100
Al-MCM-41 (20)	1287	0.97	27	20
6%Mo/Al-MCM-41 (20)	1205	0.59	23	20
SO ₃ H-MCM-41	964	0.44	23	-

Несмотря на уменьшение размера пор, изоморфное замещение атомов кремния на алюминий положительно сказывается на кислотности носителей типа SBA-15 (таблица 2). При этом для молибденсодержащего катализатора не было зафиксировано адсорбции/десорбции аммиака, что указывает на отсутствие кислотных центров, связанное с их блокированием оксидом молибдена. На полученный немодифицированный MCM-41 наносили оксиды молибдена, вольфрама и ванадия методом пропитки; количество наносимых металлов варьировалось от 0,4 до 6 масс.%. Выбор металлов был обусловлен их способностью образовывать в гомогенных системах пероксокомплексы в присутствии различных пероксидов.

Таблица 2 – Текстульные характеристики катализаторов типа SBA-15

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å	A , ммоль NH ₃ /г	Si/Al
SBA-15	305	0.51	54	0.384	-
Al-SBA-15 (100)	465	0.41	46	0.431	100
Al-SBA-15 (20)	357	0.43	45	0.550	20
6%Mo/Al-SBA-15 (20)	305	0.41	47	-	20

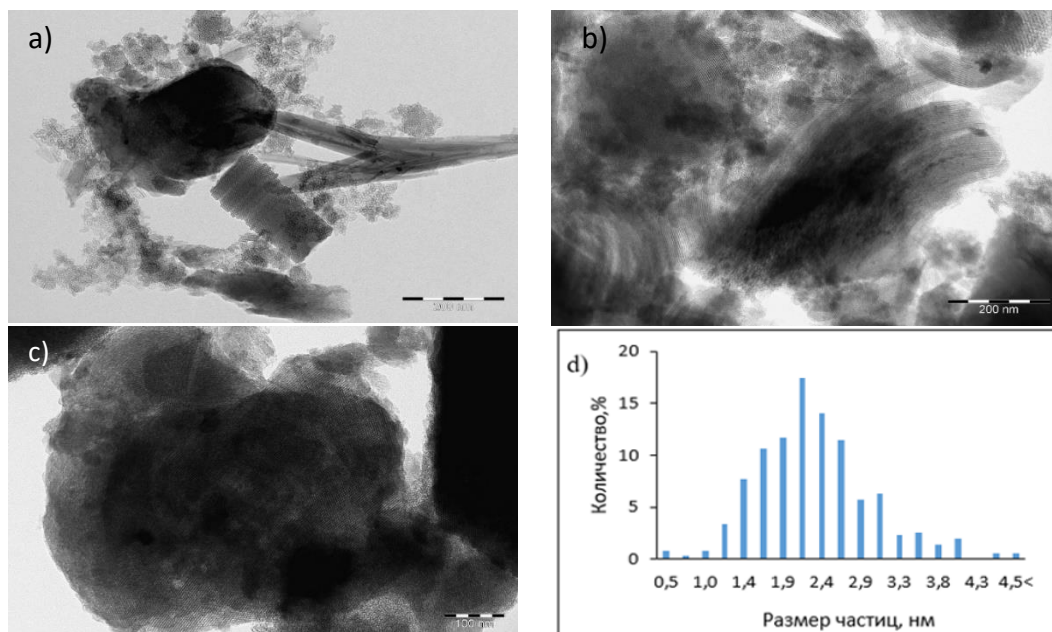


Рисунок 2. (а-с) ПЭМ-микрофотографии полученных катализаторов и (d) распределение частиц по размерам катализатора 3%W/MCM-41: (а) MCM-41, (b) 3%W/MCM-41 до реакции окисления и (с) 3%W/MCM-41 после реакции окисления

Полученные катализаторы использовались в процессе окислительного обессеривания, поэтому важно было оценить влияние окислителя и температуры процесса на структуру катализатора. По данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 2), вольфрамсодержащий катализатор до (b) и после реакции окисления (c) имеет схожую структуру, что доказывает сохранение мезопористой структуры после окисления в присутствии пероксида водорода. Распределение частиц по размерам для катализатора 3%W/MCM-41 приведено на рисунке (d). Аналогичные результаты получены для катализаторов на основе молибдена.

В РФА-спектре 3,5%Mo/Al-MCM-41 (100) пик (2,36°) отвечает пику кристаллической фазы MCM-41. После окисления интенсивность пика уменьшается, что свидетельствует о снижении доли кристаллической фазы, что может быть связано с разрушением структуры катализатора действием пероксида водорода, что согласуется с данными по низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для катализаторов типа MCM-41. Однако, не смотря на частичное разрушение кристаллической структуры, количество нанесенных металлов не изменяется в процессе окислительного обессеривания, что свидетельствует о возможности многократного использования полученных катализаторов.

Окисление модельных смесей сернистых соединений

Катализаторы на основе немодифицированного MCM-41

Оценка окислительной активности полученных на основе MCM-41 катализаторов проводилась на модельной смеси сульфидов, содержащей 1000 ppm общей серы. Наиболее активными являются катализаторы, содержащие оксиды вольфрама и молибдена (рисунок

3а), ванадийсодержащие катализаторы проявили значительно меньшую активность. При использовании аналогичного количества немодифицированного МСМ-41 степень удаления дибензотиофена составляет всего 11%.

Окисление ДБТ интенсивно протекает при температурах выше 60°C (рисунок 3б), что связано с ростом диффузии субстрата в поры катализатора при повышении температуры окисления.

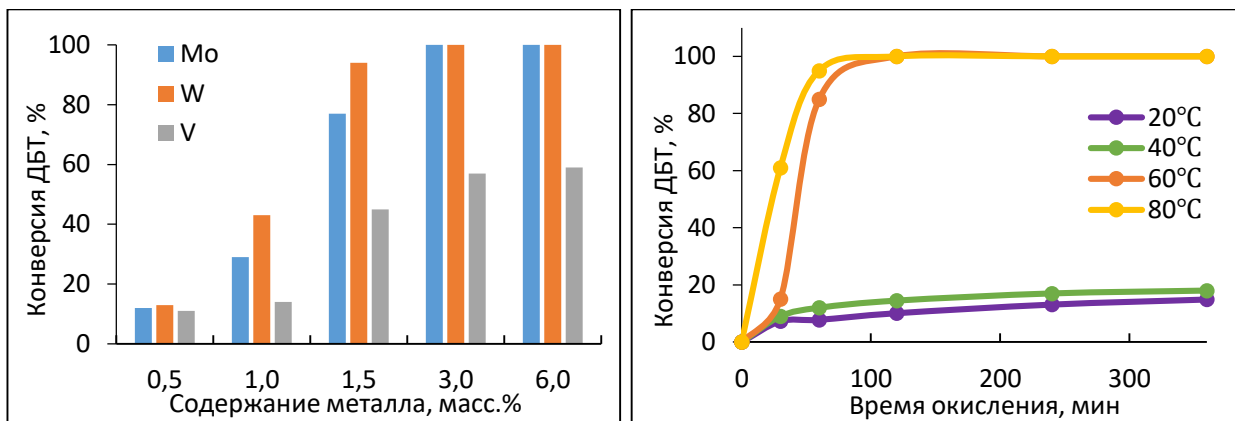


Рисунок 3. Зависимость конверсии ДБТ от: (а) природы и количества металла ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$, ω (кат.) = 1 %, 120 мин, 60°C); (б) времени и температуры окисления ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, ω (3%W/MCM-41) = 1 %)

При окислении различных типов сероорганических соединений в присутствии катализатора 3%W/MCM-41 было выявлено, что наличие одной метильной группы у бензо- и дибензотиофена отражается на конверсии незначительно (таблица 3). При этом наличие двух метильных групп у ДБТ резко уменьшает его конверсию, что может быть связано со стерическими затруднениями при окислении алкилдибензотиофенов, возникающими при миграции молекулы субстрата в поры катализатора.

Таблица 3 – Окисление различных классов сероорганических соединений. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, ω (3%W/MCM-41) = 1%, 60 мин, 60°C

Класс сероорганических соединений	Сероорганическое соединение	Конверсия, %
Сульфиды	MeSPh	97
	Bn ₂ S	91
Бензотиофены	БТ	30
	МеБТ	26
Дибензотиофены	ДБТ	85
	МеДБТ	76
	Ме ₂ ДБТ	29

* MeSPh – метилфенилсульфид, Bn₂S – дибензилсульфид, БТ – бензотиофен, МеБТ- 4-метилбензотиофен, ДБТ – дибензотиофен, МеДБТ – 2-метилдибензотиофен, Ме₂ДБТ – 4,6 – диметилдибензотиофен.

Количество используемого катализатора оказывает влияние на его активность при разном исходном содержании общей серы в модельной смеси (рисунок 4).

Для содержания катализатора 0,5 масс.% снижение его активности начинается при окислении модельной смеси ДБТ с исходным содержанием серы 500 ppm, а для 1 масс.%

катализатора аналогичная тенденция наблюдается при начальном содержании серы 1000 ppm. На основании полученных данных можно сделать вывод, что минимальное количество общей серы в модельной смеси должно составлять 500 ppm при использовании 0,5 масс.% катализатора, которое может дать удовлетворительные результаты при оценке его

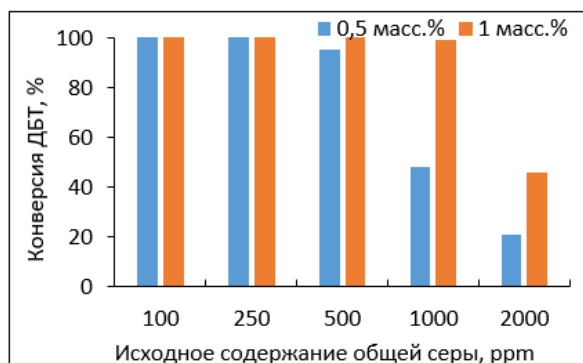


Рисунок 4. Зависимость конверсии ДБТ от исходного содержания общей серы. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, катализатор - 3%W/MCM-41, 60 мин, 60°C

активности в окислении сернистых соединений. Снижение конверсии дибензотиофена при повышении исходного содержания субстрата, по-видимому, может быть связано с заполнением пор катализатора продуктами окисления, которые легче адсорбируются на поверхности носителя по сравнению с исходным сульфидом.

Катализаторы на основе алюминийсодержащего MCM-41

Окисление сероорганических соединений лучше протекает в кислой среде за счет координации сернистых соединений - оснований Льюиса - кислотами Льюиса. Для повышения кислотности катализатора в кристаллическую структуру MCM-41 вводились атомы алюминия в различных количествах: 1 и 5 масс.%, модуль $\text{Si}/\text{Al} = 100$ и 20, соответственно.

На полученные носители, с модулем Si/Al 100 и 20, был нанесен оксид молибдена, содержание молибдена варьировалось от 1 до 6 масс.%.

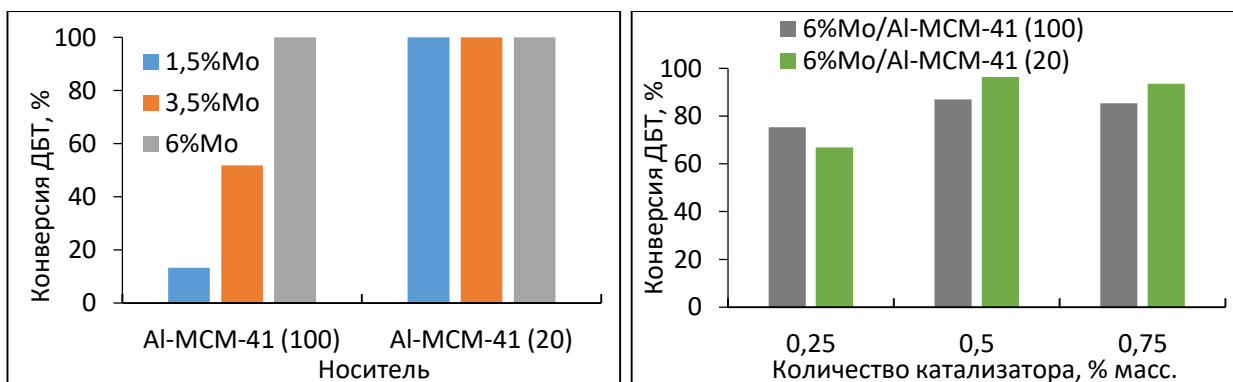


Рисунок 5. Зависимость конверсии ДБТ от: (а) содержания молибдена в катализаторе ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$, ω (кат.) = 0,5%, 60 мин, 60°C); (б) количества катализатора ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, 60 мин, 60°C)

Все катализаторы, с модулем Si/Al равным 20, проявляют высокую окислительную активность (рисунок 5а). Следовательно, кислотность носителя играет важную роль в процессе окисления сернистых соединений, но помимо кислотности катализатора важную роль играет и количество нанесенного оксида переходного металла на катализатор. Так, для

носителя Al-MCM-41 (100) увеличение количества молибдена от 1,5 до 6 масс.% ведет к росту конверсии ДБТ от 13 до 100%.

Полученные данные (рисунок 5б) показывают, что оптимальное количество катализатора для процесса окисления ДБТ – 0,5 масс.%, его увеличение до 0,75 масс.% не приводит к росту конверсии ДБТ, а меньшего количества катализатора недостаточно для полного окисления дибензотиофена.

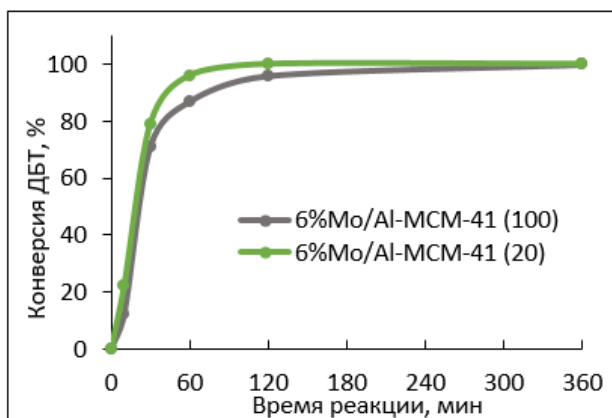


Рисунок 6. Зависимость конверсии ДБТ от времени реакции. Условия окисления: $H_2O_2 : S = 4:1$, ω (кат.) = 0,5%, 60°C

Как и в случае катализаторов на основе чистого MCM-41 полное окисление ДБТ достигается за 2 часа при 4-х кратном избытке пероксида водорода и температуре окисления 60°C (рисунок 6). При этом катализатор с большим содержанием алюминия ($Si/Al=20$) позволяет добиться полного окисления ДБТ быстрее, чем с меньшим количеством алюминия ($Si/Al=100$) в составе носителя.

Окислительная способность катализаторов в окислении различных типов сероорганических соединений падает в ряду сульфиды > дибензотиофены > бензотиофены (таблица 4). Наличие метильных групп у дибензотиофена практически не сказывается на конверсии, а наличие метильной группы в молекуле бензотиофена снижает его конверсию более чем в два раза по сравнению с бензотиофеном. Меньшая конверсия бензотиофенов по сравнению с дибензотиофенами может быть связана с их пониженной реакционной способностью к окислению, поскольку в данных соединениях электронная плотность на атоме серы меньше, чем в соответствующих дибензотиофенах.

Таблица 4 – Окисление различных классов сероорганических соединений. Условия окисления: $H_2O_2 : S = 4:1$, ω (кат.) = 0,5%, 60 мин, 60°C

Класс сероорганических соединений	Сероорганическое соединение	Конверсия, %	
		6%Mo/Al-MCM-41 (100)	6%Mo/Al-MCM-41 (20)
Сульфиды	MeSPh	99	100
	Bn ₂ S	100	100
Бензотиофены	БТ	52	57
	MeБТ	21	26
Дибензотиофены	ДБТ	87	96
	MeДБТ	100	99
	Me ₂ ДБТ	94	98

Катализаторы на основе сульфатированного МСМ-41

Помимо включения алюминия в структуру носителя, кислотность МСМ-41 можно повысить за счет внедрения специфических кислотных групп. Модифицирование сульфогруппами в количестве 10 масс.% проводилось окислением тиольных групп, нанесенных на МСМ-41 соосаждением в процессе синтеза из 3-меркаптопропилтриметоксисилана.

В отличие от алюмосодержащих носителей, сульфатированный МСМ-41 сам проявляет высокую активность в процессе окисления, что может быть связано с образованием надкислот, выступающих источником активного кислорода (рисунок 7а).

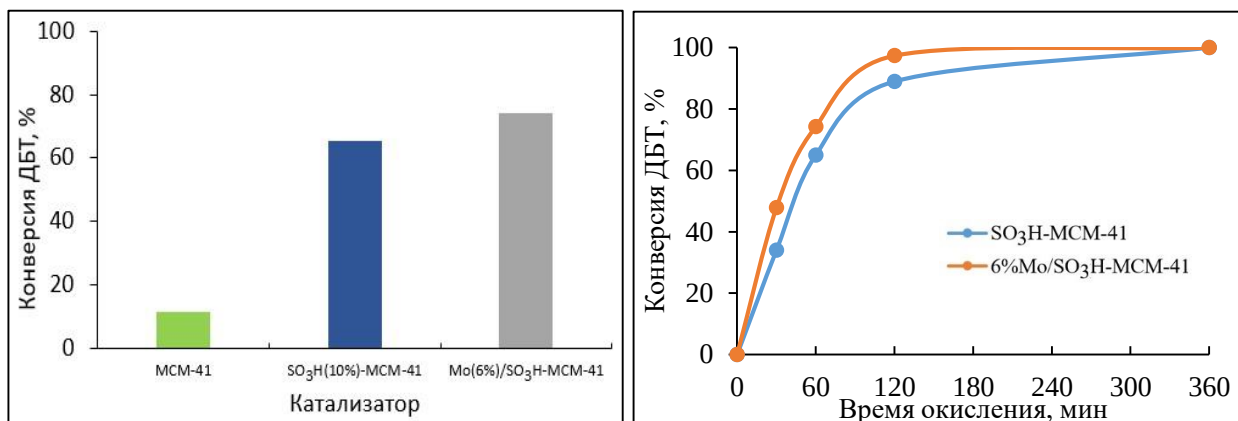


Рисунок 7. Зависимость конверсии ДБТ от: (а) природы катализатора ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, ω (кат.) = 0,5%, 60 мин, 60°C); (б) времени окисления ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, ω (кат.) = 0,5%, 60°C)

Как видно из рисунка 7б, практически полного окисления ДБТ в присутствии сульфатированных катализаторов можно добиться за два часа окисления, при этом для содержащих алюминий катализаторов аналогичных результатов можно достичь уже за один час.

В отличие от других гетерогенных катализаторов в присутствии сульфатированного катализатора на основе МСМ-41 окислительная активность пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида (ТБГП) выравнивается при 80°C (таблица 5). Это может быть связано с тем, что стерически затрудненный ТБГП легче диффундирует к сульфогруппам, а не к оксиду молибдена, и образование надкислот протекает быстрее по сравнению с перексокомплексами.

Таблица 5 – Зависимость конверсии ДБТ от природы окислителя. Условия окисления: $[\text{O}] : \text{S} = 4:1$, ω (Mo(6%)/SO₃H-MCM-41) = 0,5%, 60 мин

Окислитель	Температура окисления	
	60°C	80°C
H ₂ O ₂	74	96
<i>t</i> -BuOOH	49	99

Как видно из таблицы 6, катализатор, содержащий молибден, является более эффективным при избыточном количестве пероксида водорода, когда соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} \geq 4$. При этом для сульфатированного катализатора, не содержащего молибден,

уменьшение количества пероксида водорода в два раза практически не сказывается на конверсии. Возможно, нанесение молибдена на поверхность носителя перекрывает часть сульфо-групп, что мешает вступлению их в реакцию окисления.

Таблица 6 – Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя. Условия окисления: ω (кат.) = 0,5%, 60 мин, 60°C

Мольное соотношение $H_2O_2 : S$	Катализатор	
	SO_3H -MCM-41	Mo(6%)/ SO_3H -MCM-41
2 : 1	63	16
4 : 1	65	74
6 : 1	74	93

Катализаторы на основе SBA-15

Данные по влиянию количества металла на конверсию дибензотиофена показывают, что увеличение содержания металла в катализаторе способствует росту конверсии, при этом в присутствии катализатора на основе Al-SBA-15 (20) можно добиться 100%-ой конверсии ДБТ уже при небольшом содержании молибдена (рисунок 8а).

Оптимальным количеством катализатора является 0,5%, увеличение и уменьшение его количества приводит к снижению конверсии ДБТ (рисунок 8б). Данная зависимость наблюдается для всех трех носителей типа SBA-15.

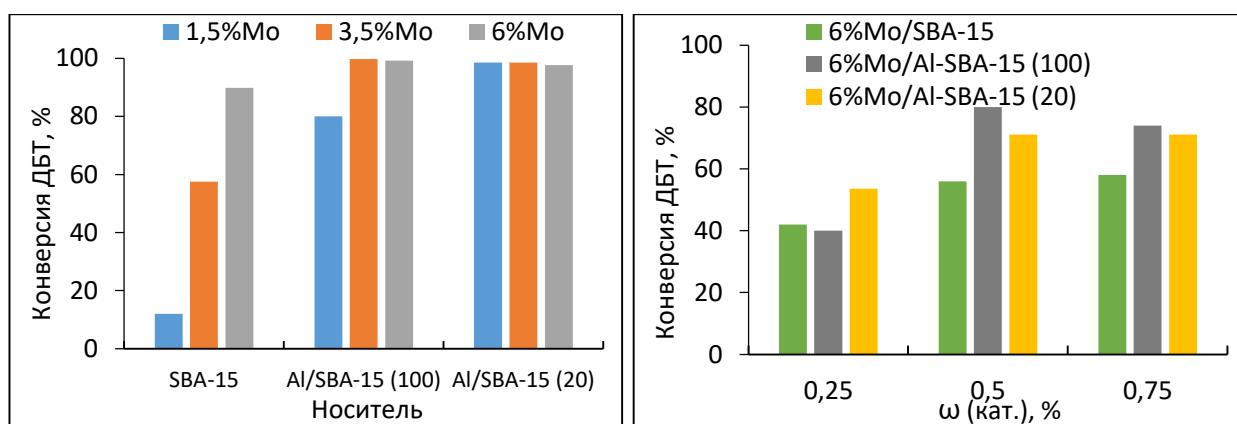


Рисунок 8. Зависимость конверсии ДБТ от: (а) количества молибдена в катализаторе ($H_2O_2 : S = 6:1$, ω (кат.) = 0,5%, 60 мин, 60°C); (б) количества катализатора ($H_2O_2 : S = 2:1$, 60 мин, 60°C)

Трет-бутилгидропероксид, в отличие от пероксида водорода, проявляет низкую окислительную активность в присутствии катализаторов на основе SBA-15 (таблица 7), а полного окисления в присутствии SBA-15 действием пероксида водорода можно достигнуть при его двухкратном мольном избытке по отношению к общему содержанию серы. Низкая активность ТБГП может быть связана с тем, что активный кислород в молекуле *трет*-бутилгидропероксида стерически закрыт, что ведет к низкой скорости образования активных в окислении пероксокомплексов молибдена.

Таблица 7 – Зависимость конверсии ДБТ от природы и количества окислителя. Условия окисления: ω (6%Mo/Al-SBA-15 (20)) = 0,5 %, 60 мин

Окислитель	[O] : S	Конверсия ДБТ, %	
		60°C	80°C
H ₂ O ₂	2 : 1	71	94
	4 : 1	95	100
	6 : 1	100	100
<i>t</i> -BuOOH	2 : 1	18	24
	4 : 1	21	39
	6 : 1	26	47

Из зависимости конверсии дибензотиофена от времени и температуры окисления (рисунок 9) видно, что за 1 ч при двухкратном избытке пероксида водорода при 60-80°C удается полностью окислить дибензотиофен в отличие от катализаторов на основе МСМ-41, для которых аналогичных конверсий удастся достичь только за 2 ч. Это связано с тем, что носители типа SBA-15 имеют больший размер пор по сравнению с носителями типа МСМ-41, следовательно, диффузия дибензотиофена в поры катализатора протекает легче.

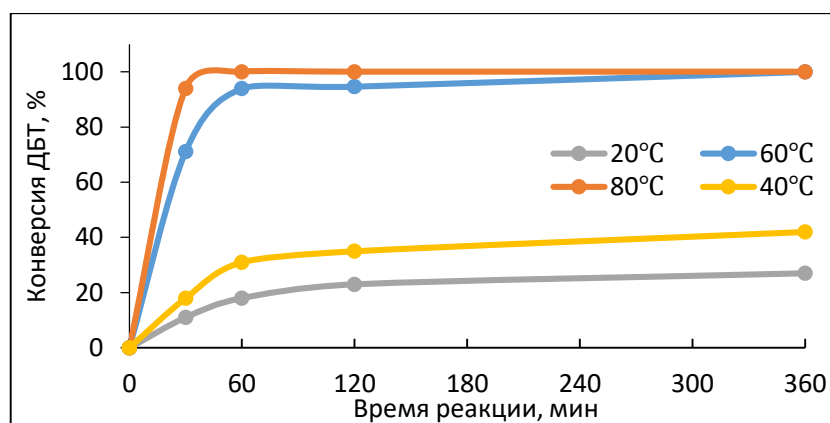


Рисунок 9. Зависимость конверсии ДБТ от температуры и времени реакции. Условия окисления: H₂O₂ : S = 2:1, ω (6%Mo/Al-SBA-15 (20)) = 0,5 %

Катализатор, содержащий 6% молибдена с модулем Si/Al=20, позволяет добиться 100%-ой конверсии для различных производных дибензотиофена (таблица 8). В присутствии данного катализатора наивысшая конверсия бензотиофена составляет 80%, что еще раз подтверждает решающую роль алюминия в структуре катализатора на его окислительную активность.

Главное преимущество гетерогенных катализаторов над гомогенными – возможность их регенерации. Регенерацию катализатора 3%W/МСМ-41 проводили промыванием ацетоном с последующей сушкой катализатора в токе воздуха. Регенерация катализатора не влияет на конверсию ДБТ, что положительно сказывается на возможности повторного многократного использования катализатора (рисунок 10).

Таблица 8 – Окисление различных классов сернистых соединений. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, ω (кат.) = 0,5 %, 60 мин, 60°C

Класс сероорганических соединений	Сероорганическое соединение	Конверсия, %		
		6%Mo/SBA-15	6%Mo/Al-SBA-15 (100)	6%Mo/Al-SBA-15 (20)
Сульфиды	MeSPh	99	100	100
	Bn ₂ S	100	100	100
Бензотиофены	БТ	56	51	80
	МеБТ	26	34	48
Дибензотиофены	ДБТ	72	67	99
	МеДБТ	100	100	97
	Ме ₂ ДБТ	69	100	100

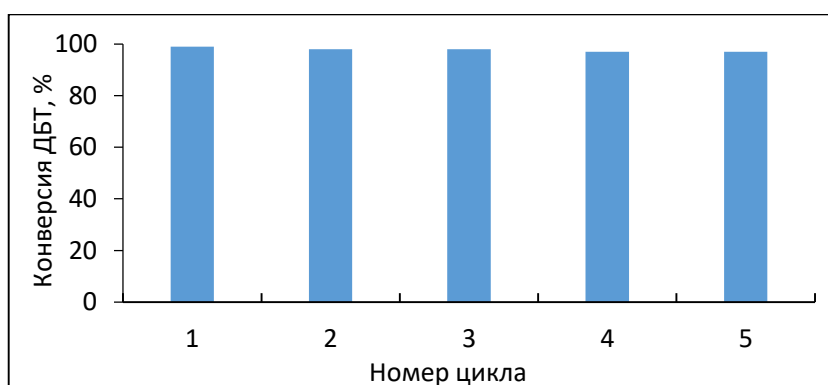


Рисунок 10. Влияние количества циклов катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, катализатор - 3%W/MCM-41, 60 мин, 60°C

По данным элементного анализа (таблица 9) не наблюдается уменьшения количества металла при проведении реакции окисления с последующим промыванием катализатора ацетоном.

Таблица 9 – Элементный анализ катализатора 3%W/MCM-41 в процессе окисления ДБТ

Содержание вольфрама, масс.%			
До окисления	После 1 цикла окисления	После 5 циклов окисления	После промывки 10-ти кратным избытком ацетона
2,90	2,90	2,90	2,90

Среди всех полученных катализаторов наибольшую активность проявили катализаторы, содержащие 6% молибдена в своем составе. Содержащие алюминий носители являются более перспективными, поскольку имеют кислотные центры, обеспечивающие лучшее протекание реакций окисления. Наиболее эффективными гетерогенными катализаторами окислительного обессеривания являются катализаторы на основе SBA-15. Данные катализаторы позволяют не только смягчить условия проведения окисления, но и окислить бензотиофен и алкильные производные дибензотиофена.

Окислительное обессеривание реальных топлив

Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции

В присутствии катализаторов, проявивших наибольшую активность в окислении ДБТ, было проведено окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции с исходным содержанием общей серы 900 ppm. Для сравнения эффективности использования гетерогенных систем параллельно было проведено жидкофазное окисление действием пероксида водорода в присутствии катализатора, состоящего из муравьиной кислоты и молибдата натрия. Все использованные гетерогенные катализаторы позволяют достичь степени обессеривания около 90% (рисунок 11).

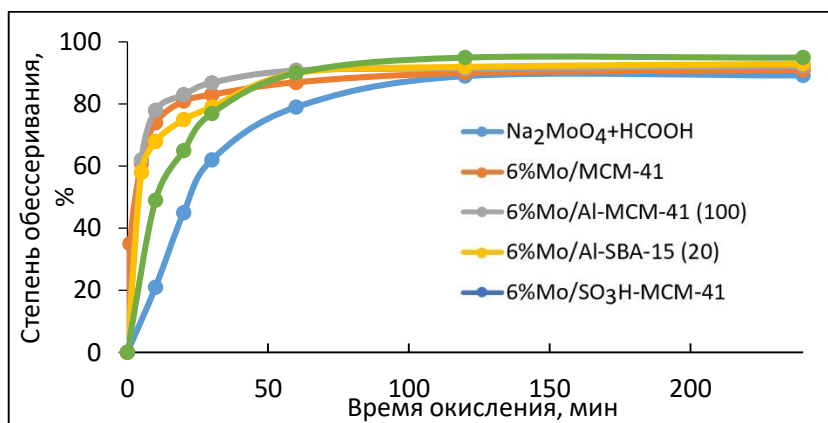


Рисунок 11. Зависимость степени обессеривания бензиновой фракции от времени окисления. Условия окисления: H₂O₂ : S = 4:1, Mo : S = 1:12, 60°C

Жидкофазное окислительное обессеривание в двухфазной системе протекает медленнее, чем в присутствии гетерогенных катализаторов, лишь за 4 часа окисления удастся добиться степени обессеривания около 90%.

Повышение избытка окислителя более 4-х кратного по отношению к общей сере практически не сказывается на степени обессеривания в присутствии гетерогенных катализаторов, при этом для окисления в жидкой фазе увеличение количества пероксида водорода значительно повышает степень обессеривания бензиновой фракции (таблица 10).

Таблица 10 – Зависимость степени обессеривания бензиновой фракции от количества пероксида водорода. Условия окисления: Mo:S = 1:12, 60 мин, 60°C

Катализатор	H ₂ O ₂ : S (мольн.)			
	2 : 1	4 : 1	6 : 1	10 : 1
Na ₂ MoO ₄ +HCOOH	69	75	79	85
6%Mo/MCM-41	77	83	89	91
6%Mo/Al-MCM-41 (100)	87	91	91	92
6%Mo/Al-SBA-15 (20)	84	90	90	91
6%Mo/SO ₃ H-MCM-41	81	90	91	91

Для бензиновой фракции, где присутствуют легкоокисляемые сернистые соединения и олефины, была исследована целесообразность снижения температуры окисления. Из полученных данных видно, что оптимальной температурой окисления для

большинства катализаторов является 80°C (таблица 11), что может быть связано с ростом скорости формирования пероксокомплексов, выступающих источником активного кислорода.

Добиться 100%-ой степени обессеривания бензиновой фракции не удастся в приведенных условиях (таблица 11), поскольку в сырье содержатся производные бензотиофена и дибензотиофена, которые не вступают в реакцию окисления в указанных условиях.

Таблица 11 – Зависимость степени обессеривания бензиновой фракции от температуры окисления. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4:1$, 60 мин, $\text{Mo}:\text{S} = 1:12$.

Катализатор	Температура окисления, °C			
	20	40	60	80
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{HCOOH}$	49	58	75	92
6%Mo/MCM-41	54	76	83	87
6%Mo/Al-MCM-41 (100)	51	72	91	92
6%Mo/Al-SBA-15 (20)	57	77	90	91
6%Mo/ SO_3H -MCM-41	52	73	90	91

Увеличение температуры окисления до 100°C позволяет полностью удалить сернистые соединения, однако происходит осмоление топлива. Это связано с полимеризацией присутствующих в топливе олефинов, а также с образованием побочных продуктов окисления – фенолов, что доказано методом хроматомасс-спектрометрии.

Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции

Для дизельной фракции более эффективным оказалось окисление в двухфазной системе, чем в присутствии гетерогенных катализаторов на основе MCM-41 и SBA-15, что объясняется наличием в дизельной фракции большого количества ароматических соединений, а также наличием разветвленных дибензотиофенов, окисление которых может быть затруднено из-за стерических ограничений (рисунок 12).

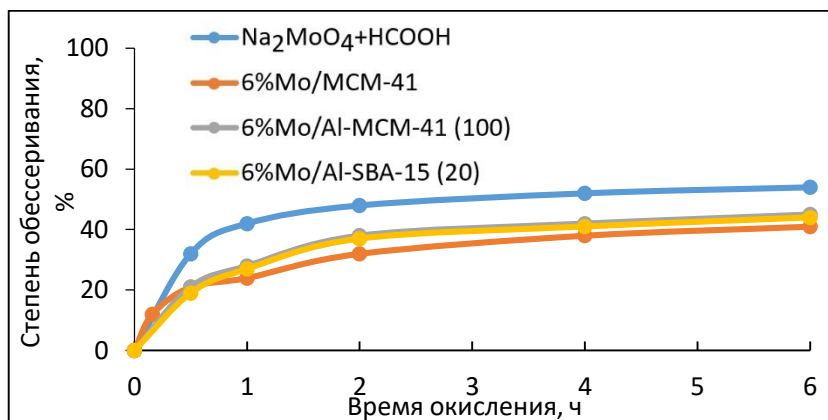


Рисунок 12. Влияние времени окисления на степень обессеривания дизельной фракции. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6:1$, $\text{Mo}:\text{S} = 1:12$, 60°C

Использование катализатора на основе MCM-41, содержащего сульфогруппы, позволяет снизить содержание серы в дизельной фракции всего на 25% при шестичасовом

окислении. Можно сделать вывод, что при переходе от легкой бензиновой фракции к более тяжелой дизельной важным фактором в активности катализатора является не только его кислотность, но и размер пор носителя.

Исходя из полученных данных по влиянию количества пероксида водорода на степень обессеривания дизельной фракции можно сделать вывод, что даже 10-ти кратный избыток окислителя не позволяет снизить содержание сернистых соединений в дизельной фракции более, чем на 50% (таблица 12).

Таблица 12 – Зависимость степени обессеривания дизельной фракции от количества пероксида водорода. Условия окисления: Mo:S = 1:6, 60 мин, 60°C

Катализатор	H ₂ O ₂ : S (мольн.)		
	4 : 1	6 : 1	10 : 1
Na ₂ MoO ₄ +HCOOH	18	45	52
6%Mo/MCM-41	28	31	47
6%Mo/Al-MCM-41 (100)	37	42	49
6%Mo/Al-SBA-15 (20)	30	38	43

Повышение температуры окисления дизельной фракции также не приводит к значительному улучшению степени обессеривания. Это может быть связано с несколькими факторами: конкурирующими реакциями окисления ароматических соединений и стерическими затруднениями при окислении разветвленных сернистых соединений.

Окислительное обессеривание негидроочищенного вакуумного газойля

Для исследования влияния природы экстрагента на степень извлечения сернистых соединений было проведено исчерпывающее окисление вакуумного газойля (ВГ) в большом избытке пероксида водорода и муравьиной кислоты (рисунок 20). Максимальное извлечение сернистых соединений происходит при температуре экстракции, равной 100°C.

Повышение температуры ведет к увеличению скорости разложения пероксида водорода, при этом более разбавленные растворы пероксида водорода разлагаются с меньшей скоростью. Поэтому первоначально реакцию окисления проводили при 40°C, с целью минимизации скорости разложения пероксида водорода. При данной температуре в реакцию вступают относительно легко окисляемые сульфиды, при этом расходуется окислитель, и концентрация пероксида водорода снижается. Из рисунка 14а видно, что наиболее эффективным является двухступенчатый нагрев.

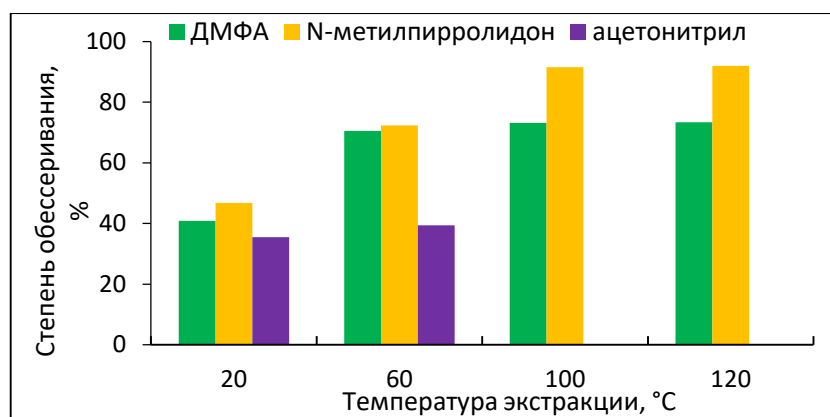


Рисунок 13. Влияние природы экстрагента и температуры экстракции на степень обессеривания вакуумного газойля. Условия окисления: H_2O_2 : S = 20:1; HCOOH : S = 10:1 (мольн.), время окисления 6 ч, в том числе: 1 ч - 40°C, 5 ч - 60°C.

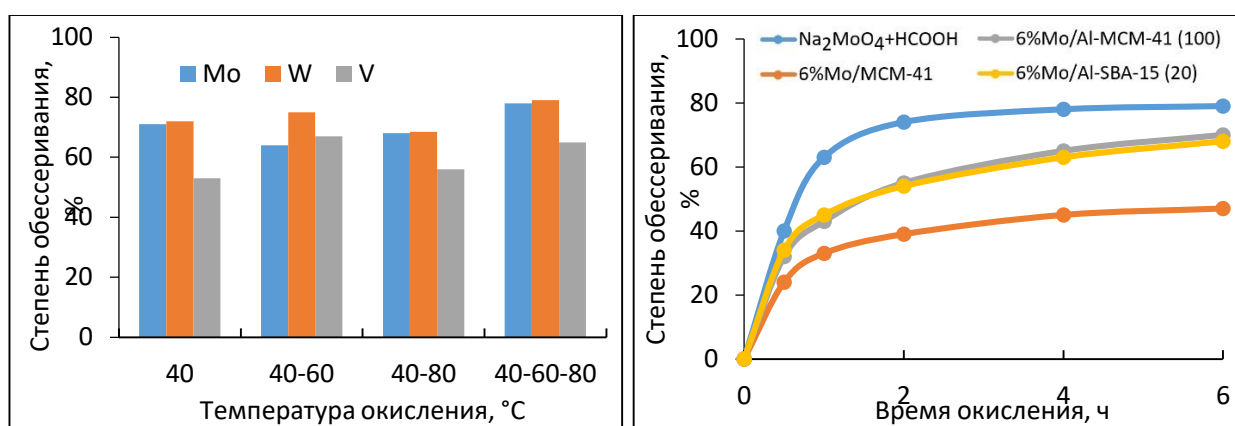


Рисунок 14. Зависимость степени обессеривания вакуумного газойля от: (а) природы переходного металла и температуры реакции (H_2O_2 :S = 4:1; Me : S = 1:6; HCOOH : S = 1:1 (мольн.), 6 ч); (б) времени проведения окисления (H_2O_2 : S = 4:1; Me : S = 1:6 (мольн.), всего 6 ч, в том числе: 1 ч - 40°C, 1 ч - 60°C, 4 ч - 80°C)

Продолжительность окисления варьировали в интервале 0,5-6 часов (рисунок 14б). Степень обессеривания вакуумного газойля в присутствии гетерогенных катализаторов существенно ниже, чем при двухфазном окислении в присутствии жидкофазных катализаторов. Это связано с тем, что в ВГ присутствует большое количество асфальто-смолистых веществ, которые заполняют поры катализатора, мешая его активным центрам участвовать в процессе окисления.

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности применения жидкофазного окисления и гетерогенных катализаторов в процессе окислительного обессеривания. Гетерогенные мезопористые системы являются эффективными катализаторами окисления модельных смесей различного состава, а также процесса окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций. Обессеривание тяжелых нефтяных фракций в присутствии гетерогенных мезопористых катализаторов затруднено, а жидкофазное окисление, напротив, оказывается эффективным способом удаления сернистых соединений из вакуумного газойля.

ВЫВОДЫ

1) Разработаны методы окисления сернистых соединений нефтяного происхождения и окислительного обессеривания нефтяных фракций в присутствии каталитических систем, содержащих молибден и вольфрам. Показано, что повышение кислотности мезопористого носителя позволяет увеличить конверсию сероорганических соединений.

2) Подобраны мягкие условия количественного окисления дибензотиофена и его алкилпроизводных в присутствии мезопористых катализаторов: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2:1$ (по молям), $\omega(6\%\text{Mo}/5\%\text{Al-SBA-15}) = 0,5\%$, 60 мин, 60°C .

3) Проведена сравнительная оценка эффективности применения жидкофазных и мезопористых гетерогенных катализаторов на основе MCM-41 и SBA-15 в окислительном обессеривании нефтяных фракций.

4) Установлено, что гетерогенные мезопористые материалы позволяют практически полностью удалять сернистые соединения из прямогонной бензиновой фракции.

5) Установлено, что процесс окислительного обессеривания оказывает незначительное воздействие на качественные показатели прямогонных бензиновой и дизельной фракций.

6) Установлено, что синтезированные мезопористые катализаторы устойчивы в условиях проведения окисления сернистых соединений и могут быть повторно использованы после регенерации без потери активности не менее 5 циклов.

7) Подобраны условия для исчерпывающего окислительного обессеривания образца негидроочищенного вакуумного газойля (степень обессеривания более 90%).

Список цитируемой литературы:

1. 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.
2. Nuhu A. A. Bio-catalytic desulfurization of fossil fuels: a mini review // Reviews in Environmental Science and Bio-Technology. – 2013. – Т. 12, № 1. – С. 9-23.
3. Shang H., Zhang H. C., Du W., Liu Z. C. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2013. – Т. 19, № 5. – С. 1426-1432.
4. Houada S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review // Catalysts. – 2018. – Т. 8, № 9.
5. Babich I. V., Moulijn J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review // Fuel. – 2003. – Т. 82, № 6. – С. 607-631.
6. Qiu L., Cheng Y., Yang C. P., Zeng G. M., Long Z. Y., Wei S. N., Zhao K., Luo L. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone // Rsc Advances. – 2016. – Т. 6, № 21. – С. 17036-17045.

7. Chen C. Y., Li H. X., Davis M. E. Studies on mesoporous materials. 1. Synthesis and characterization of MCM-41 // Microporous Materials. – 1993. – Т. 2, № 1. – С. 17-26.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»:

1) **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. – P. 10898–10903 (IF 3,021)

2) Akopyan A.V., **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. – Т. 59, №6. – С. 608–614. (IF 0,991)

3) 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. (IF 0,402)

Перевод: Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2018. Т. 52, №5. – С. 894–897. (IF 0,520)

Патенты:

1) Акопян А.В., **Поликарпова П.Д.**, Плотников Д.А., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Способ окислительного обессеривания и катализатор для окислительного обессеривания вакуумного газойля. Патент РФ №2691744

Иные публикации:

1) Анисимов А.В., Караханов Э.А., **Поликарпова П.Д.**, Акопян А.В. Обессеривание светлых дистиллятов путем окисления и ректификации нефти и газового конденсата. *Материалы X международного промышленно-экономического форума "Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе".* Москва, Россия, 22-23 ноября 2017. С. 46-47.

2) **Поликарпова П.Д.**, Акопян А.В., Анисимов А.В. Реакционная способность сульфидов, присутствующих в бензиновой и дизельной фракциях, в условиях окисления газового конденсата. *Сборник трудов XXXV Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике.* Пансионат "Берёзки", Московская обл., Россия, 12-15 марта 2018. С. 59.

3) Акопян А.В., **Поликарпова П.Д.**, Шигапова А.А. Окисление модельных сульфидов пероксидом водорода в присутствии гетерогенных катализаторов на основе МСМ-41. *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018».* Секция «Инновации в химии», подсекция «Катализ». МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 9-13 апреля 2018. С. 1.

- 4) **Polikarpova P.D.**, Akopyan A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Model sulfides peroxide oxidation in the presence of catalysts based on mesoporous aluminosilicates. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level". *Book of abstracts*. Москва, Россия, 20-23 мая 2018. С.261-262.
- 5) Акопян А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А., **Поликарпова П.Д.** Пероксидное окисление модельных сульфидов в присутствии катализаторов на основе мезопористых носителей. XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. *Сборник тезисов докладов*. Звенигород, Россия, 17-21 сентября 2018. С. 99-101
- 6) Akopyan A.V., **Polikarpova P.D.**, Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Oxidation of sulfur-containing compounds in the presence of catalysts based on mesoporous materials. V международная конференция «Современные проблемы химической физики». *Сборник тезисов докладов*. Армения, 25-29 сентября 2018. С. 90-91.
- 7) **Поликарпова П.Д.**, Акопян А.В., Анисимов А.В. Сравнение активности молибденсодержащих катализаторов в процессе окислительного обессеривания негидроочищенного вакуумного газойля. *Сборник трудов XXXVI Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике*. Пос. Поведники, Московская обл., Россия, 18-21 марта 2019. С. 75.
- 8) **Поликарпова П.Д.**, Акопян А.В. Глубокая очистка вакуумного газойля методом окислительного обессеривания. 73-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ - 2019». *Сборник тезисов Том 3*. РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Россия, 22-25 апреля 2019. С. 151-152.
- 9) **Polikarpova P.D.**, Akopyan A.V., Anisimov A.V. Oxidative desulfurization of fuels in the presence of mesoporous aluminosilicates. 18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18). *Book of abstracts*. Москва-Тверь-Углич-Мышкин-Москва, Россия, 10-13 июня 2019. С 98-99.
- 10) Анисимов А.В., Акопян А.В., Плотников Д.А., **Поликарпова П.Д.** Гибридные материалы в окислении сульфидов и обессеривании нефтяных фракций. VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых Органические и гибридные наноматериалы. *Сборник тезисов докладов*. Иваново, Россия, 1-4 июля 2019. С. 11-16.