

УДК [665.666.4:665.662.24]:[665.6.033.52:661.682]

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИВАЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. А. О. Охлобыстин^а, А. С. Камышникова^а, К. В. Олейникова^а, К. П. Пашенко^а, В. Н. Стороженко^а, М. А. Кискин^б, Н. Т. Берберова^{а, *}, И. Л. Еременко^б

^аАстраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: nberberova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.09.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Проведено моделирование процесса адсорбционной сероочистки углеводородных топлив теоретическими и экспериментальными методами, с применением пивалатов Zn(II), Co(II), Ni(II), нанесенных на силикагель различной пористости путем ультразвукового воздействия. Предложенные адсорбенты позволяют снижать содержание токсичных сернистых компонентов до 4 ppm.

Ключевые слова: адсорбционная сероочистка, низкомолекулярные тиолы, сероводород, карбоксилаты переходных металлов, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0040357122010067

ВВЕДЕНИЕ

Сероводород и алкантиолы являются токсичными и коррозионно-активными соединениями, содержащимися в углеводородном топливе, в том числе в легких прямогонных фракциях. Гидроочистка является традиционным методом обессеривания светлых дистиллятов. Данный способ позволяет эффективно удалять кислые сернистые компоненты, но требует высокой температуры, повышенного давления, дорогостоящих катализаторов и большого количества водорода [1–3]. Особый интерес альтернативные технологии, такие как окислительное и экстракционное обессеривание, биодесульфуризация и адсорбционная сероочистка, представляют для малых нефтеперерабатывающих заводов, не оснащенных установками производства водорода или каталитического риформинга. Нетрадиционные способы не являются универсальными для всех видов очищаемого сырья и уступают в этом отношении процессу классической каталитической гидроочистки. Однако, комбинирование альтернативных и гидрогенизационных методов может привести к положительному экономическому эффекту.

Адсорбционное обессеривание является одним из перспективных экономически эффективных методов снижения содержания серы в жидком топливе. Преимуществами адсорбционной сероочистки являются: доступность, низкий уровень капиталъ-

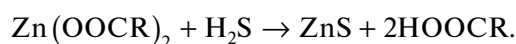
ных и эксплуатационных затрат, а также возможность осуществления процесса без участия водородсодержащего газа в относительно мягких условиях [4]. Эффективность процесса адсорбционного обессеривания зависит от свойств адсорбента.

Значительное внимание в современных исследованиях уделяется металлоорганическим каркасам и цеолитам, мезопористым материалам и их композициям, активированным углям, оксидам алюминия и кремния, применяемым в качестве адсорбентов сероводорода и тиолов [5–9]. Данные сорбенты характеризуются развитой поверхностью, настраиваемой структурой и пористостью, однако отрицательным моментом является сложность их приготовления. Поиск уникальных подходов к модификации носителей с целью увеличения их селективности, стабильности, адсорбционной способности является актуальной задачей. Для увеличения активности поверхности пористого адсорбента применяют различные модификаторы [4, 10].

Композиции, включающие соли переходных металлов, проявляют положительный эффект при удалении сернистых соединений из газообразных и жидких топлив. В работе [11] рассмотрено адсорбционное обессеривание синтезированного мезопористым диоксидом кремния, модифицированным нитратами различных металлов (Fe, Co, Zn). Характеристики адсорбционного обессеривания мо-

дифицированного адсорбента выше, чем у чистого мезопористого образца и достигают 90%. Недостатком описанного способа является приготовление исходного пористого адсорбента прокаливанием тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) при температуре порядка 550°C . Авторами работы [12] представлен адсорбент, проявляющий высокую активность при адсорбционной сероочистке дизельного топлива. Модельное дизельное топливо, содержащее 250 ppm серы, было практически полностью очищено при низкой температуре и без использования водорода, на адсорбенте Ni-Cu/ γ - Al_2O_3 . Регенерация адсорбента производится водородом при температурах 275 – 450°C .

В ряде работ [13–18] исследованы водорастворимые и жирорастворимые хелатные соединения металлов в качестве поглотителей сероводорода. Металлоцентрами в таких соединениях являются цинк(II) или железо(III), в роли карбоксилатных групп выступают нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная, полиаминодисукциновая кислоты или глюконовая кислота. В работе [17] сообщается о жирорастворимом поглотителе H_2S на основе карбоксилатов цинка и железа. Эффективность метода показана при очистке нефти от сероводорода. Карбоксилат цинка реагирует с H_2S с образованием тонких транспортируемых дисперсий ZnS в масляной фазе:



Следует отметить, что применение карбоксилатов металлов для очистки углеводородных топлив от меркаптановых примесей слабо отражено в научной литературе [18]. Для удаления серосодержащих соединений из нефти и углеводородных газов предлагается использовать в качестве поглотителей карбоксилаты (октоаты, додеканоаты, нафтенаты) переходных металлов из группы Zn, Fe, Co, Ca, Mn и их смеси [19]. Эффективность данной технологии позволяет достичь 84% очистки от сернистых компонентов.

Интерес к карбоксилатам переходных металлов, особенно имеющим структуру координационных полимеров, обусловлен повышенной концентрацией активных металлоцентров на поверхности носителя и способностью металлоцентров участвовать в окислительном процессе.

Характер тройного взаимодействия между серосодержащими соединениями и поверхностью носителя, модифицированного карбоксилатами переходных металлов, является ключом к пониманию процессов адсорбции сернистых соединений.

Современные квантово-химические расчеты, в основе которых лежит теория функционала плотности (DFT), являются удобным инструментом для изучения химических процессов, протекающих на поверхности твердых тел, позволяя получать данные о строении, энергетических характе-

ристиках различных конфигураций адсорбата и природе взаимодействий между поверхностью и веществами, адсорбирующимися на ней [20].

В работе [21] выполнены расчеты в рамках теории периодического функционала плотности для исследования взаимодействия между частицами Co, Ni или Cu (мономерами и кластерами) и поверхностью аморфного кремнезема. Показано, что геометрия, энергетическая стабильность и магнитные свойства разновидностей переходных металлов, осажденных на поверхности аморфного кремнезема, зависят от количества групп MO–Si и, в некоторых случаях, от количества групп M–OH–Si, причем иногда возникает сильное воздействие на поверхность кремнезема, которое вызывает реорганизацию силанольных групп. Среди мономеров атом кобальта является наиболее стабильным на поверхности кремнезема, а среди кластеров наиболее сильно адсорбируется кластер Ni. В исследовании [22], с использованием периодической теории функционала плотности, получено описание механизмов адсорбции и реакционной способности отдельных атомов переходных металлов, нанесенных на полностью гидроксильрованную аморфную поверхность диоксида кремния.

Таким образом, моделирование и оптимизация процессов сероочистки топлив являются актуальной задачей химической технологии и нефтехимии [23].

Целью данной работы являлось теоретическое и экспериментальное моделирование процесса обессеривания углеводородного топлива с применением силикагеля, модифицированного доступными пивалатами переходных металлов, в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционную сероочистку проводили на силикагеле, модифицированном пивалатами переходных металлов (Zn, Co, Ni), при атмосферном давлении и температуре окружающей среды [24]. В качестве носителя использовали недорогой, промышленный силикагель, марок Sigma-Aldrich и Alfa Aesar. Синтез пивалатов металлов был проведен по известным методикам в ИОНХ им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, строение установлено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии (рис. 1) [25–27].

Каждый атом цинка, в структуре пивалата цинка, имеет искаженную тетраэдрическую координацию с четырьмя атомами кислорода четырех разных пивалатных анионов (Zn–O 1.960–2.001 Å) и координационное число, равное 4. Каждые два соседних атома Zn связаны двумя бидентатными мостиковыми карбоксилатными группами в 1D-полимерные цепи с чередующимися расстояниями Zn...Zn, составляющими 3.366 и 3.470 Å [25].

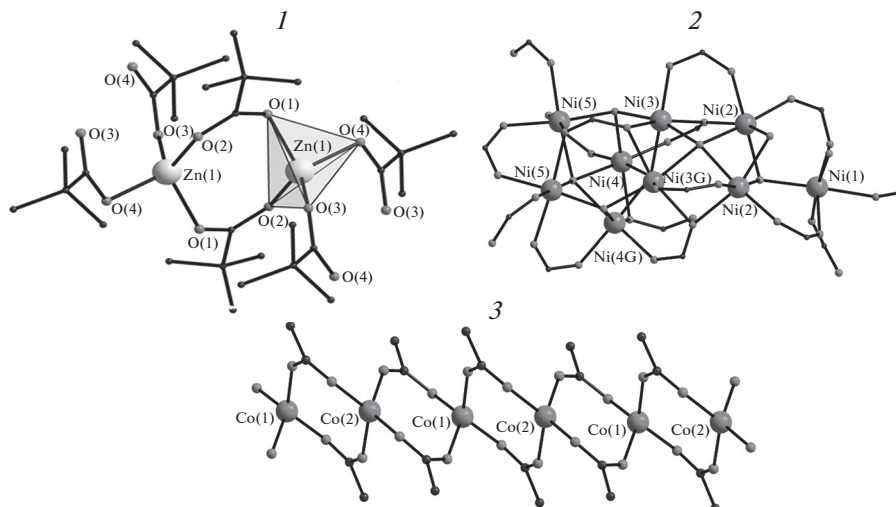


Рис. 1. Строение пивалатов цинка (1), никеля (2), фрагмент полимерной цепочки пивалата кобальта (3) (атомы водорода и метильные группы триметилацетатных заместителей не показаны).

Пивалат никеля(II) представляет собой ост-ровной девятиядерный комплекс $[\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4]$, в котором четыре пары атомов никеля(II) (расстояния Ni...Ni в парах неэквивалентны и равны 2.826, 2.746, 2.724, 3.056 Å) расположены в виде изогнутой ленты (расстояния между соседними атомами никеля(II) в разных парах равны 2.916–2.924 Å). Девятый атом никеля(II) связан с атомами металлов последней пары за счет тридентатно-координированного атома кислорода гидроксильной группы (Ni–O 2.045–2.047 Å) и трех мостиковых карбоксилатных групп (Ni–O 1.997–2.146 Å). Кроме мостиковых карбоксилатных лигандов, в молекуле имеется шесть гидроксильных мостиков, три из которых проявляют очень редкий тип дентатности – четыре, причем атомы кислорода связаны с пятью соседями – четырьмя атомами никеля(II) и одним атомом водорода. Все атомы металла находятся в искаженном октаэдрическом окружении из атомов кислорода [27].

Атомы кобальта(II) в структуре пивалата связаны попарно двумя анионами пивалиновой кислоты в цепь (Co–O 1.930–1.953 Å) [26].

Модификацию силикагеля карбоксилатами Zn(II), Co(II) и Ni(II) проводили методом пропитки с использованием ультразвука [24].

Определение удельной поверхности (S) образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора АТХ–06. Образцы дегазировались в токе азота (1 атм) при 200°C в течение 1 ч. Удельная поверхность определялась с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05–0.25.

Эксперименты по адсорбционной сероочистке модельных смесей проводили на лабораторной проточной установке [24]. Исследование проводили в одинаковом режиме для всех адсорбентов. В процессе адсорбции использовали модельную углеводородную смесь ($V = 60 \text{ см}^3$) с исходным содержанием общей серы ($\text{H}_2\text{S} + \text{RSH}$) 100 ppm. Содержание общей серы в исходной и очищенной модельной смеси определяли методами энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе серы АСЭ–1 [28] и циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате “IPC–Pro” [29]. Регистрацию циклической вольтамперограммы проводили в трехэлектродной, бездиафрагменной электрохимической ячейке с рабочим объемом 2 см³, рабочий электрод – Pt ($d = 2 \text{ мм}$), электрод сравнения – Ag/AgCl. В качестве фоновой соли использовали перхлорат тетрабутиламмония (0.15 М), рабочий растворитель – $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1). Концентрацию сероводорода и 2-пропантиола оценивали по величине пика окисления, в соответствии с методикой [29], при потенциале их окисления 1.6–1.7 и 1.8 В соответственно.

Контроль степени удерживания пивалатов металлов на носителе осуществляли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрометр povAA 300, Analytic Jena AG). Пробоподготовка заключалась в обжиге образцов модифицированного силикагеля с последующим разложением остатка смесью кислот.

Квантово-химические расчеты проводились методом функционала плотности (функционал и базис: B3LYP/6-31++G(d,p)), с использованием программы Gaussian 09. Расчеты проводились с

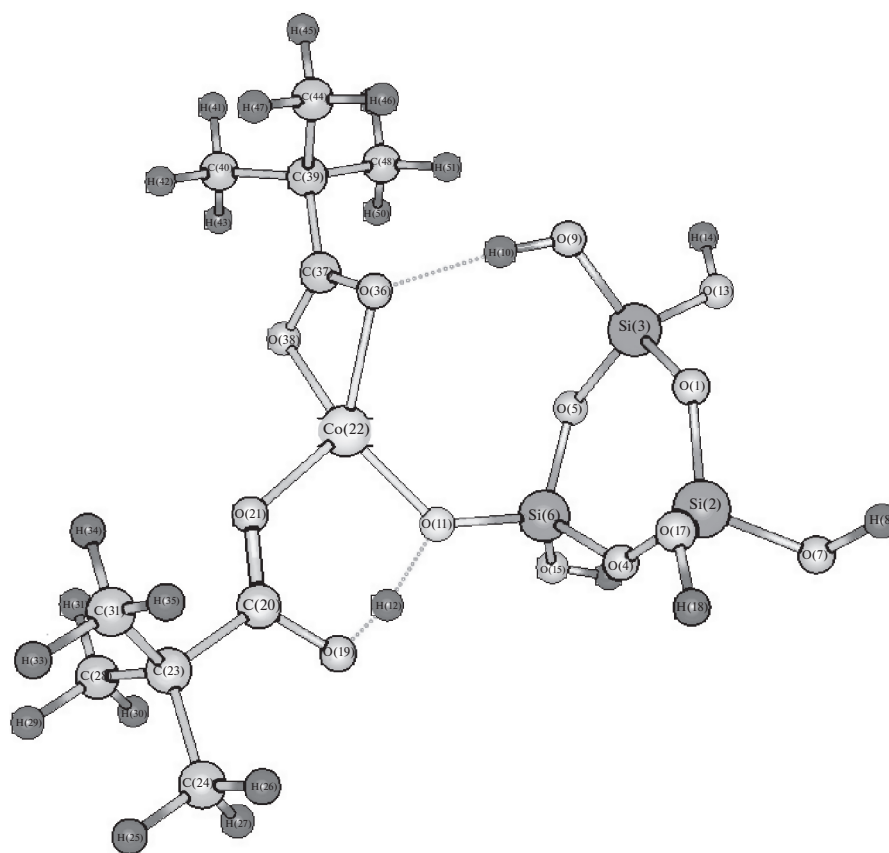


Рис. 2. Оптимизированная геометрия адсорбционного комплекса между молекулой мономерного пивалата кобальта и кластером, моделирующим поверхность силикагеля.

полной оптимизацией геометрии структур. Энергетические эффекты реакций, включая энергии адсорбции, рассчитывались как разности полных энергий конечных и начальных структур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены квантово-химические расчеты, моделирующие адсорбцию пивалатов Zn, Co и Ni на кластере силикагеля и реакции пивалатов с сероводородом и алкантиолами.

С целью уточнения механизма удерживания рассматриваемых пивалатов на поверхности силикагеля было проведено моделирование адсорбции мономерных пивалатов цинка, кобальта и никеля на кластере состава $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}_6$, воспроизводящем фрагмент поверхности силикагеля. Рассчитанные значения энергии адсорбции пивалатов цинка, кобальта и никеля оказались достаточно близки и составили -97.9 , -102.0 и -95.9 кДж/моль, соответственно.

Согласно результатам расчетов, пивалаты цинка, кобальта и никеля образуют адсорбционные комплексы близкого строения, в связи с чем в статье, в качестве примера, представлено описание ад-

сорбционного комплекса пивалата кобальта. Оптимизированная геометрия представлена на рис. 2.

Как следует из результатов расчетов, адсорбция мономерного пивалата кобальта на силанольных группах поверхности силикагеля может происходить по трехточечному механизму, включающему образование водородных связей и связи между атомом кобальта и атомом кислорода одной из силанольных групп кластера силикагеля. Атом кобальта в адсорбционном комплексе находится в координационном окружении четырех атомов кислорода (геометрия искаженного тетраэдра), три из которых принадлежат остаткам пивалиновой кислоты, а четвертый — кластеру силикагеля.

Длина водородной связи H10–O36 составляет 1.836 \AA (что является вполне типичным значением для сильных H – связей с участием атомов кислорода). Длина связи H12–O19 составляет 1.046 \AA , что ближе к характерным значениям длин обычных ковалентных связей H–O. При этом одновременно резко увеличивается длина связи O11–H12 в силанольной группе силикагеля — до 1.472 \AA . Фактически имеет место переход атома водорода H12 с силанольной группы на остаток пивалиновой кислоты. Расстояние между атомами Co22 и O11 в

Таблица 1. Энергетические эффекты (ΔE) реакций тиолов C_1 – C_3 и сероводорода с пивалатами цинка, кобальта и никеля

Схема реакции		ΔE , кДж/моль		
		M = Zn	M = Co	M = Ni
$CH_3SH + MPiv_2 = PivH + PivCH_3 + MS$ (кластер M_6S_6)	(1)	6.5	65.3	19.2
$C_2H_5SH + MPiv_2 = PivH + PivC_2H_5 + MS$ (кластер M_6S_6)	(2)	–1.3	57.5	11.4
$n-C_3H_7SH + MPiv_2 = PivH + PivC_3H_7 + MS$ (кластер M_6S_6)	(3)	–0.4	58.4	12.3
$2CH_3SH + MPiv_2 = 2PivH + M(SC_2H_5)_2$	(4)	15.4	68.7	54.2
$2C_2H_5SH + MPiv_2 = 2PivH + M(SC_2H_5)_2$	(5)	16.5	73.1	64.8
$2n-C_3H_7SH + MPiv_2 = 2PivH + M(SC_3H_7)_2$	(6)	16.6	72.7	64.5
$H_2S + MPiv_2 = 2PivH + MS$ (кластер M_6S_6)	(7)	–24.6	34.3	–11.8

адсорбционном комплексе составляет 1.902 Å, что даже меньше длины связи Co–O в исходной молекуле пивалата.

При образовании адсорбционного комплекса происходит перенос электронной плотности с кластера силикагеля на молекулу адсорбата: сумма маликеновских зарядов на атомах пивалата кобальта имеет отрицательное значение и составляет –0.067.

Полученные значения энергии адсорбции и параметров геометрического строения адсорбционных комплексов свидетельствуют о способности пивалатов переходных металлов достаточно прочно удерживаться на поверхности силикагеля.

Для оценки энергетики возможных путей превращений сероводорода и алкантиолов при их взаимодействии с пивалатами переходных металлов проведено квантово-химическое моделирование реакций алкантиолов с мономерными пивалатами цинка, кобальта и никеля, приводящих к образованию сульфидов и соответствующих тиолов (табл. 1). Фрагмент структуры сульфида металла моделировали при помощи кластера M_6S_6 (M = Zn, Co, Ni). Как показывают расчеты, с увеличением размеров кластера вида M_nS_n , т.е. с ростом значения n , значение энергетического эффекта (ΔE) реакций, протекающих с образованием сульфидов, уменьшается. Можно ожидать, что при очень больших значениях n значения ΔE для этих реакций будут отрицательными.

Согласно полученным значениям ΔE , активность пивалатов в реакциях разложения сероводорода и алкантиолов возрастает в ряду: пивалат кобальта–пивалат никеля–пивалат цинка, при этом разложение сероводорода энергетически более выгодно, чем разложение алкантиолов (значения ΔE для реакции (7) меньше, чем для реакций (1)–(6)).

Для всех рассматриваемых пивалатов (цинка, кобальта, никеля) полученные результаты расчетов свидетельствуют о том, что разложение алкантиолов с образованием сульфидов металлов с энерге-

тической точки зрения более вероятно, чем альтернативный маршрут разложения, приводящий к образованию тиолов (схемы реакций (4)–(6)), для которого значение ΔE больше, чем для реакций (1)–(3). Природа углеводородного фрагмента в алкантиолах не оказывает существенного влияния на энергетику рассматриваемых превращений – значения ΔE для реакций с участием метантиола, этантиола и пропантиола достаточно близки.

Данные квантово-химических расчетов подтверждены сопоставлением с полученными результатами экспериментального моделирования процесса адсорбции серосорбержащих соединений из углеводородного топлива.

Для подбора оптимального носителя эксперименты по адсорбционной сероочистке проводились с образцами силикагеля с различными значениями структурных параметров (табл. 2).

Как следует из табл. 2 силикагель обладает развитой поверхностью и может иметь различный размер пор, зависящий от способа его получения. С целью оптимизации пористой структуры адсорбентов для достижения их максимальной емкости рассмотрено влияние размера пор и химии поверхности на адсорбцию серосодержащих соединений. Результаты исследования зависимости адсорбционной способности силикагелей от размера пор представлены на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что максимальная степень адсорбции кислых сернистых компонентов наблюдается на модифицированном силикагеле с размером пор 6 нм. В дальнейшем в работе ис-

Таблица 2. Структурные характеристики силикагелей

Производитель	d , нм	V , см ³ /г	S , м ² /г
Sigma-Aldrich	2.2	0.43	800
Sigma-Aldrich	3.0	0.4	430–530
Alfa Aesar	6.0	0.7–0.85	480–540
Sigma-Aldrich	15.0	1.15	300

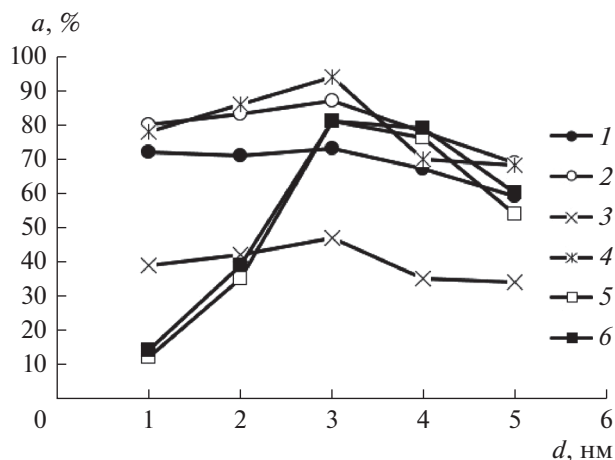


Рис. 3. Зависимость степени адсорбции (*a*) сероводорода и 2-пропантиола от размера пор (*d*) модифицированного силикагеля: 1 – H₂S, [Zn(Piv)₂]_n, 2 – RSH, [Zn(Piv)₂]_n, 3 – H₂S, [Co(Piv)₂]_n, 4 – RSH, [Co(Piv)₂]_n, 5 – H₂S, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n, 6 – RSH, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n.

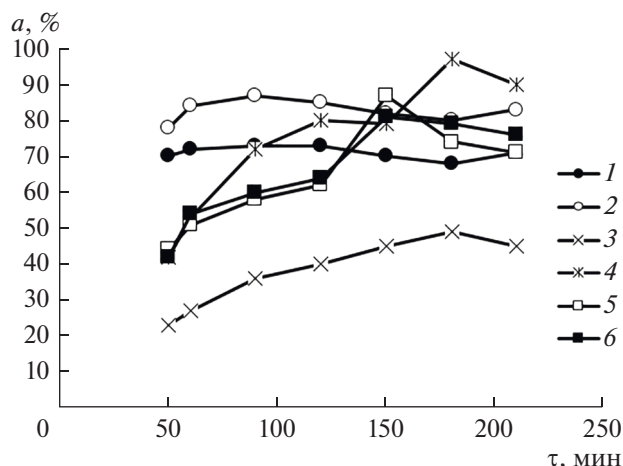


Рис. 4. Зависимость степени адсорбции (*a*) серосодержащих соединений (*C_S* = 100 ppm) модифицированным силикагелем от продолжительности воздействия ультразвука (*τ*): 1 – H₂S, [Zn(Piv)₂]_n, 2 – RSH, [Zn(Piv)₂]_n, 3 – H₂S, [Co(Piv)₂]_n, 4 – RSH, [Co(Piv)₂]_n, 5 – H₂S, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n, 6 – RSH, [Ni₉(OH)₆(Piv)₁₂(HPiv)₄]_n.

пользовали силикагель марки Alfa Aesar с удельной поверхностью 480–540 м²/г, суммарным объемом пор 0.75 см³/г и средним диаметром пор 6 нм.

С целью повышения эффективности насыщения силикагеля солями металлов при модификации использовали энергосберегающий процесс – воздействие ультразвука. Результаты исследования зависимости адсорбционной способности модифицированных силикагелей от времени ультразвукового воздействия представлены на рис. 4.

Максимальная степень адсорбции, как следует из рис. 4, достигается при времени ультразвукового воздействия 90, 150, 180 мин для пивалатов Zn, Co, Ni соответственно.

Данные по концентрации ионов металлов в твердой фазе силикагеля, определенные методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, представлены в табл. 3.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, подтверждает эффективность применения ультразвукового воздействия на степень закрепления пивалатов металлов в твердой фазе носителя.

Значение величины степени адсорбции в зависимости от времени ультразвукового воздействия и природы модификатора согласуются с данными по степени удерживания ионов металлов на носителе.

Влияние природы комплексов переходных металлов на эффективность адсорбции серосодержащих соединений из модельных смесей на модифицированном силикагеле исследована в ходе трехступенчатой адсорбции (табл. 4).

Из данных табл. 4 следует высокая эффективность по отношению к 2-пропантиолу пивалата цинка, в то время как для сероводорода макси-

Таблица 3. Концентрация ионов Zn, Co, Ni в твердой фазе модифицированного силикагеля

τ, мин	<i>m_{Me}</i> , мг/дм ³		
	[Zn(Piv) ₂] _n	[Co(Piv) ₂] _n	[Ni ₉ (OH) ₆ (Piv) ₁₂ (HPiv) ₄] _n
50	50.42	33.22	51.58
60	56.98	41.94	58.29
90	68.73	56.88	64.71
120	67.14	63.23	66.25
150	64.77	70.37	70.31
180	63.26	76.61	67.68
210	65.51	71.19	67.02

Таблица 4. Результаты трехступенчатой адсорбции сероводорода и 2-пропантиола ($C_S = 100$ ppm)

Модификатор	a, %	
	H ₂ S	RSH
[Zn(Piv) ₂] _n	78	94
[Co(Piv) ₂] _n	78	91
[Ni ₉ (OH) ₆ (Piv) ₁₂ (HPiv) ₄] _n	82	92

Таблица 5. Результаты многоступенчатой адсорбции сернистых компонентов модельной смеси, имитирующей бензиновую фракцию, и бензиновой фракции н. к. 60°C

Модификатор	a, %	
	Модельная смесь	Бензиновой фракции н.к. 60°C
[Zn(Piv) ₂] _n	90	96
[Co(Piv) ₂] _n	94	95
[Ni ₉ (OH) ₆ (Piv) ₁₂ (HPiv) ₄] _n	93	90

мальная степень очистки зафиксирована при использовании пивалата никеля.

Адсорбционные характеристики комплексов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота, при этом получены следующие значения удельной поверхности исследуемых образцов: 500, 640 и 680 м²/г для силикагелей, модифицированных пивалатами цинка(II), кобальта(II), никеля(II) соответственно. Данные по степени адсорбции 2-пропантиола и сероводорода демонстрируют слабую зависимость степени адсорбции от удельной поверхности носителя.

В табл. 5 приведены результаты адсорбции серосодержащих соединений из аналога бензиновой и реальной фракции на модифицированном полимерными пивалатами металлов силикагеле.

Высокая адсорбционная способность характерна для всех трех карбоксилатных комплексов (табл. 5), что, в свою очередь, согласуется с результатами произведенных квантово-химических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали эффективность использования доступных пивалатов цинка, кобальта и никеля в качестве модификаторов поверхности силикагеля процесса адсорбционной сероочистки углеводородного топлива. В случае всех трех рассматриваемых пивалатов переходных металлов продемонстрирована достаточно высокая степень адсорбции для модель-

ной смеси (90–94%) и для реальной бензиновой фракции (90–96%). Пивалаты Zn, Co, Ni эффективны для удаления как сероводорода, так и алкантиолов.

На основании кластерного подхода при квантово-химических расчетах и проведенных экспериментов разработаны теоретические основы адсорбции карбоксилатов переходных металлов на поверхности силикагеля. Дана энергетическая оценка возможных путей превращений сероводорода и алкантиолов при взаимодействии с пивалатами Zn, Co, Ni.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24001).

Синтез, рентгеноструктурный и элементный анализ, а также ИК-спектроскопия соединений выполнены Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	массовая концентрация, ppm
S	удельная площадь поверхности, м ² /г
V	объем пор, см ³
a	степень адсорбции, %
d	размер пор, нм
m	массовая концентрация, мг/дм ³
τ	время, мин

ИНДЕКСЫ

Me	ионы металлов
s	сера

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaf Z.N., Altarawneh M., Miran H.A., Jiang Z.T., Dlugogorski B.Z. Hydrodesulfurization of thiophene over γ-Mo₂N catalyst // Mol. Catal. 2018. V. 459. P. 21.
2. Krolkowski M., Lipinska A. Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid–liquid phase equilibria and oxidative desulfurization study // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 482. P. 11.
3. Solov'ev V.O., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. On the influence of additives of polymer, sodium nitrate, and 1-methyl-2-pyrrolidone on the extraction of thiophene in an n – hexan–water system // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54. № 5. P. 894–899.
4. Crandall B.S., Zhang J., Stavila V., Allendorf M.D., Li Z. Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels with Microporous and Mesoporous Materials: Metal Organic Frameworks, Zeolites and Mesoporous Silicas // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 42. P. 19322.

5. *Habeeb O.A., Kanthasamy R., Ali G.A.M., Sethupathi S., Yunus R.B.M.* Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review // *Rev. Chem. Eng.* 2017. V. 34. № 6. P. 837.
6. *Shah M.S., Tsapatsis M., Siepmann J.I.* Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal – Organic Framework Adsorbents and Membranes. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 14. P. 9755.
7. *Ling K., Gangoli V.S., Barron A.R.* Synergic Adsorption of H₂S Using High Surface Area Iron Oxide–Carbon Composites at Room Temperature // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. № 8. P. 7509.
8. *Liu Q., Ke M., Liu F., Yu P., Hu H., Li C.* High-performance removal of methyl mercaptan by nitrogen-rich coconut shell activated carbon // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 22892.
9. *Khabazipour M., Anbia M.* Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 49. P. 22133.
10. *Yang J.H.* Hydrogen sulfide removal technology: A focused review on adsorption and catalytic oxidation // *Korean J. Chem. Eng.* 2021. V. 38. P. 674.
11. *Guo Y.H., Pan G.X., Xu M.H., Wu T., Wang Y.Y.* Synthesis and Adsorption Desulfurization Performance of Modified Mesoporous Silica Materials M-MCM-41 (M = Fe, Co, Zn) // *Clays Clay Miner.* 2019. V. 67. P. 325.
12. *Mansouri A., Khodadadi A. A., Mortazavi Y.* Ultra-deep adsorptive desulfurization of a model diesel fuel on regenerable Ni–Cu/γ-Al₂O₃ at low temperatures in absence of hydrogen // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 271. P. 120.
13. *Kramer J.F., O'Brien F., Strba S.F.* A New High Performance Quaternary Phosphonium Biocide for Microbiological Control in Oilfield Water Systems. *NACE – International Corrosion Conference Series.* 2008.
14. *Vlasaty V., Cao D.Q.* Biocidal compositions and methods. *Pat. WO 2008/019320.* 2006.
15. *Murray D.T.* A New Quat Demonstrates High Biocidal Efficacy with Low Foam. *NACE – International Corrosion Conference Series.* 1997.
16. *Gannon J.E., Thornburgh S.* The control of biofouling in aqueous systems by non-polymeric quaternary ammonium polyhalides. *Pat. WO/1988/002351.* 1988.
17. *Otter G.P., Breen S.G., Woodward G., Talbot R.E., Padda R.S., Davis K.P., D'Arbelloff-Wilson S., Jones C.R.* Phosphorus compounds. *Pat. WO 2003/021031.* 2002.
18. *Kelland M.A.* *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry* (1st ed.). CRC Press. 2009.
19. *Ramachandran S., Lehrer S.E., Jovancicevic V.* Metal carboxylate salts as H₂S scavengers in mixed production or dry gas or wet gas systems. *Patent US 20140305845.* 2016.
20. *Минкин А.М.* Квантово-химическое моделирование адсорбции атомов молибдена на поверхности оксида кремния // *Вестник технологического университета.* 2019. Т. 22. № 12. С. 74.
21. *Gueddida S., Lebègue S., Badawi M.* Interaction between transition metals (Co, Ni, and Cu) systems and amorphous silica surfaces: a DFT investigation // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 533. № 15. P. 147422.
22. *Deraet X., Turek J., Alonso M., Tielens F., Cottenier S., Ayers P.W., Weckhuysen B.M., De Proft F.* Reactivity of Single Transition Metal Atoms on a Hydroxylated Amorphous Silica Surface: A Periodic Conceptual DFT Investigation // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 19. P. 6050.
23. *Самойлов Н.А.* Математическое моделирование и оптимизация процесса гидроочистки дизельного топлива // *Теорет. основы хим. технологии.* 2021. Т. 55. № 1. С. 99.
24. *Берберова Н.Т., Охлобыстин А.О., Стороженко В.Н., Олейникова К.В., Камышиникова А.С., Еременко И.Л., Зорина-Тихонова Е.Н.* Способ получения адсорбента для удаления низших сернистых соединений из жидкого углеводородного сырья. *Пат. 2738720 РФ.* 2020.
25. *Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Y.A., Bykov M.A., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Zavorotnyi Yu.S., Dobrokhotova Zh.V., Eremenko I.L.* Synthesis, structure, and thermal behavior of polymeric zinc(II) pivalate // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. P. 427.
26. *Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Z.V., Proshenkina O.Y., Kiskin M.A., Velikodnyi Y.A., Ikorskii V.N., Novotortsev V.M.; Eremenko I.L.* High-spin carboxylate polymers [M(OOCCMe₃)₂]_n of group VIII 3d metals // *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. P. 1909.
27. *Eremenko I.L., Golubnichaya M.A., Nefedov S.E., Sidorov A.A., Golovanova I.F., Burkov V.I., Ellert O.G., Novotortsev V.M., Eremenko L.T., Sousa A., Bermejo M.R.* Synthesis, structures, and magnetic properties of binuclear carboxylate complexes with Ni II and Ni III atoms // *Russ. Chem. Bull.* 1998. V. 47. № 4. P. 704.
28. ГОСТ Р 51947-2002. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – Введ. с 2003-07-01. – Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2006. 13 с.
29. *Берберова Н.Т., Белинский Б.И., Тараканов Г.В., Шинкарь Е.В., Маняшин А.О., Гуренко Е.Е.* Способ количественного определения меркаптанов в неводных средах. *Пат. 2207559 РФ.* 2003.