

## Очищення транспортних палив від сірковмісних сполук каталітично-адсорбційним методом (повідомлення 1)

*В.І. Кашиковський<sup>1</sup>, В.П. Кисельов<sup>1</sup>, Ю.В. Безуглий<sup>1</sup>,  
М.І. Вихрестюк<sup>2</sup>, В.В. Трачевський<sup>3</sup>, А.К. Мельник<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 559-70-60;

<sup>2</sup>Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості (УкрНДІНП "МАСМА"),  
Україна, 03142 Київ, просп. Академіка Палладіна, 46;

<sup>3</sup>Технічний центр НАН України,  
Україна, 04070 Київ, вул. Покровська, 13; тел. (044) 422-95-62;

<sup>4</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13

Досліджено знесірчення модельних розчинів метилбензотіофенів у гексані та реального дизельного палива за допомогою окисно-адсорбційної системи монтморилоніт К-10 – гідрат нітрату заліза (III). Визначено умови приготування та застосування цього адсорбенту-каталізатора, які уможливають глибоке (до вмісту залишкової сірки  $\leq 0,5$  ppm) очищення модельних сумішей. Встановлено, що запропонований метод знесірчення не погіршує основних характеристик дизельного палива.

Важливим показником, що характеризує як нафту-сирець, так і продукти її переробки, є вміст сірки. Через виснаження світових запасів нафти частка сірчистих і високосірчистих нафт у загальному їх видобутку зростає. Сірка є одним із найпоширеніших у вуглеводневій сировині гетероелементів, її вміст може змінюватись у широкому діапазоні: від сотих часточок до 10 % і вище [1, 2].

Спалювані щорічно нафтопродукти містять близько 40 млн. т сірки, що еквівалентно утворенню приблизно 80 млн. т діоксиду сірки або 120 млн. т сірчаної кислоти [3]. Наслідком цього є вкрай негативний вплив на стан екосистеми "кислотних дощів". Окрім того, знижуються експлуатаційні властивості транспортних палив, стимулюється корозія, зменшується активність каталізаторів знешкодження шкідливих автомобільних викидів (оксидів азоту, проміжних сполук окиснення вуглеводнів). У зв'язку із зазначеним низка розвинених країн з метою запобігання катастрофічним наслідкам і глобального поліпшення сучасної екологічної ситуації розробляє заходи щодо зниження вмісту сірки в транспортних паливах (від 300–500 до 15 ppm для дизельних палив і до 30 ppm для бензинів).

Крім перелічених проблем щодо якості транспортних палив зростає потреба у виробництві палив з низьким та ультранизьким вмістом сірки для використання в паливних елементах ( $<10$  ppm для оксидних і  $<1$  ppm для протонно-обмінних мембранних).

У природній сировині домінують такі сірковмісні сполуки як меркаптани ( $RSH$ ), сульфіді ( $RSR'$ ), дису-

льфіді ( $RSSR'$ ), циклічні сульфіді ( $C_nH_{2n}S$ ), всього ідентифіковано понад 250 сірковмісних сполук. На сьогодні для вирішення проблеми знесірчення запропоновано багато методів і технологічних рішень. Найпоширеніший у нафтопереробній промисловості метод каталітичної гідродесульфуризації (HDS) з використанням кобальт- або нікель-молібденових каталізаторів ( $Co-Mo/Al_2O_3$ ,  $Ni-Mo/Al_2O_3$ ) за досить жорстких умов (температура 320–380 °C, тиск 3–7 МПа). Значну увагу приділяють удосконаленню цього процесу внаслідок збільшення активності означених каталізаторів шляхом оптимізації параметрів процесу HDS або шляхом конструктивних змін зони реакції. За методом HDS, що ґрунтується на селективному гідрогенолізі C–S-зв'язків, процес відбувається з утворенням сірководню і відповідного вуглеводню. Швидкість гідрогенолізу збільшується в ряду меркаптани  $>$  дисульфіді  $>$  сульфіді  $\approx$  тіофани  $>$  тіофени. Особливо малоефективний метод HDS щодо видалення функціоналізованих тіофенів – алкілбензо- і алкілдибензотіофенів. Крім того, процес HDS супроводжується реакціями гідрокрекінгу, гідрогенолізу олефінів, дегідрування нафтенів і дегідродіциклізацією парафінових вуглеводнів, які інтенсифікуються при створенні жорсткіших умов для підвищення ступеня знесірчення. Це, в свою чергу, спричинює зміни складу вуглеводневого палива, погіршення його характеристичних параметрів (октанових або цетанових чисел). Якщо легкі нафтові фракції (бензино-лігроїнові) містять переважно низькомолекулярні сполуки сірки, які

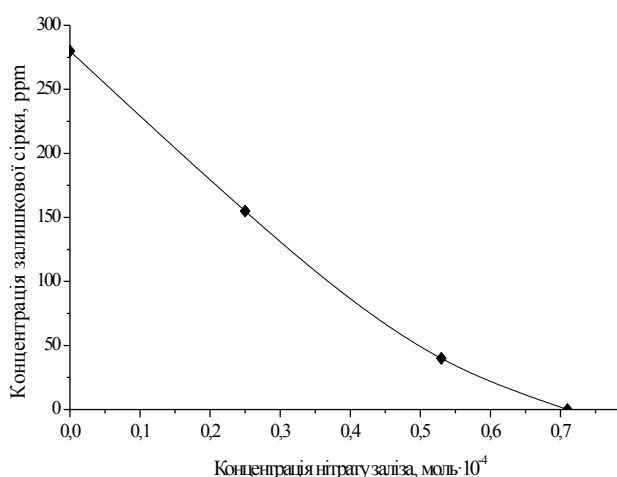


Рис. 1. Залежність концентрації залишкової сірки від концентрації нітрату заліза

практично повністю видаляються гідроочищенням, то керосинові, дизельні фракції або вакуумний газойль містять в основному циклічні й поліциклічні моно- та поліалкіловмісні сірчисті сполуки, глибоко видалити які складно.

Серед інших методів знесірчення, які інтенсивно розвиваються останнім часом, слід виділити методи біодесульфуризації, екстракції мінеральними й органічними кислотами, окиснення, десульфуризації іонними рідинами, адсорбційні та ін. [4–6].

Кожен із описаних підходів, які внаслідок зростаючих вимог до якості транспортних палив продовжують удосконалюватись і розвиватись, має свої переваги і недоліки. Разом з тим об'єднує більшість із відомих рішень їх ефективність лише при видаленні меркаптанів, тіоєфірів і дисульфідів, але вони малоефективні при очищенні від тіофенів, бензотіофенів, дибензотіофенів, інших тіофенів з конденсованими циклами і різних похідних цих сполук.

У будь-якому випадку розроблений метод має бути високоселективним, доступним, маловитратним, здатним забезпечувати високу ефективність десульфуризації за мінімальної зміни якості кінцевого продукту – транспортного палива. Тому пошук підходів до вирішення проблеми знесірчення транспортних палив є важливим і актуальним завданням, а роботи ведуться не лише в напрямі розробки принципово нових рішень, але й удосконалення технології HDS (наприклад, запропоновано каталізатор процесу HDS – Nebula фірми “Akzo Nobel Catalysts”, який на 15–20 % активніший за традиційні Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатори [7]).

Окремо слід виділити методи, які включають окиснювальну десульфуризацію з наступною адсорбцією продуктів цього процесу, екстрактивне вилучення сірки та деякі інші підходи [8–21]. Як правило, роль окисника виконує пероксид водню чи пероксидні органічні сполуки, а адсорбентом слугують цеоліти, оксиди алюмінію, кремнію та ін. Згідно з отриманими резуль-

татами, ефективність окисної десульфуризації палива істотно підвищується, коли процес окиснення супроводжує твердофазна адсорбція продуктів окиснення. На жаль, ці методи теж ефективні, як правило, лише для видалення меркаптанів, тіоєфірів та дисульфідів, але практично непридатні для очищення висококипячих гомологів тіофенів, особливо бензотіофенів, дибензотіофенів та їхніх алкілпохідних. Окиснення сірковмісних сполук описано в доступних джерелах як процес отримання сульфонів або сульфоксидів, які потім вилучають різними способами, тому розробка високо-ефективних і низьковитратних методів знесірчення, які практично не змінюють склад і експлуатаційні властивості вуглеводневих палив, триває.

Кардинально відрізняється за кінцевим результатом метод знесірчення, в якому запропоновано систему, що вміщує монтморилоніт марки K-10 (далі K-10) і гідрат нітрату заліза (III) (далі нітрат заліза); її ефективне функціонування забезпечується при контакті з вуглеводневою композицією протягом часу, достатнього для окиснення й селективної адсорбції сірковмісних сполук і відокремлення відпрацьованого адсорбенту, насиченого відповідними сполуками сірки, від очищеного палива. Метод, основною ідеєю якого є припущення, що процес знесірчення відбувається через окиснення за атомом сірки з наступною адсорбцією продуктів окиснення монтморилонітом K-10, відпрацьовано на модельних сумішах: розчин 2-метилбензотіофен (2-МБТ) і 4,6-диметилдибензотіофен (4,6-ДМБТ) різної концентрації в гексані [21], однак конкретних експериментальних підтверджень не наведено.

Простота оснащення цього методу й непересічність отриманих результатів обумовили актуальність проведення систематичних досліджень із залученням розчинів 4-метилдибензотіофену (далі 4-МДБТ) та 4,6-диметилдибензотіофену (далі 4,6-ДМДБТ) із сертифікатами Aldrich CAS 7372-88-5, 1207-12-1, що є типовими представниками алкілованих бензотіофенів із конденсованими циклами, в гексані. Вихідні розчини готували заздалегідь із таким розрахунком, щоб у 5 мл містились кількості 4-МДБТ й (або) 4,6-ДМДБТ, еквівалентні 215 чи 450 ppm (разом 665 ppm) сірки відповідно.

Як адсорбент-каталізатор використано специфічно модифікований монтморилоніт K-10 від Aldrich Chemical Co. (США), який безпосередньо перед дослідом активували методом механічної обробки (наприклад, перетирання). В разі застосування як модифікатора нітрату заліза орієнтиром було базове співвідношення нітрату заліза : K-10 : *n*-гексан = 0,04 г : 0,2 г : 5 мл, яке за даними авторів роботи [21] визначене як оптимальне. Справді, повне вилучення сірки з модельного розчину 4,6-ДМДБТ у гексані мало місце за вмісту нітрату заліза в каталітично активній суміші на рівні 0,04 г або 0,71 · 10<sup>-4</sup> моль (рис. 1).

Досліди проведено за одночасної й разової подачі в реакційний об'єм модельного розчину за постійного

Таблиця 1. Вплив умов проведення дослідів на ступінь знесірчення

Но- мер до- сліду	Спосіб змішування К-10 з нітратом заліза	Сірковмісна суміш	Умови перемішування рідкої і твердої фаз	Вміст сірки, ppm	
				вихідний	кінцевий
1	Одновременна подача в реакційну зону	4-МДБТ в гексані	Магнітна мішалка зі скляним якорем	261	< 0,5
2	Те саме	Те саме	Магнітна мішалка з тефлоновим якорем	261	45
3	—“—	—“—	Струшування	261	261
4	Ретельне перетирання	—“—	Магнітна мішалка зі скляним якорем	261	< 0,5
5	Те саме	—“—	Магнітна мішалка з тефлоновим якорем	261	< 0,5
6	—“—	—“—	Струшування	261	21
7	Просочування водним розчином	—“—	Магнітна мішалка зі скляним якорем	261	< 0,5
8	Те саме	—“—	Струшування	261	21

перемішування визначених наважок солі й адсорбенту протягом 3 год. Ефективність процесу десульфуризації оцінювали методом рентгено-флуоресцентного аналізу за вмістом залишкової сірки в очищеному паливі.

Ступінь десульфуризації визначали як частку видаленої сірки від вихідної кількості сірки, введеної в гексан (модельний розчин), або наявної в реальному дизельному паливі. Результати знесірчення вважали вірогідними, якщо відхилення залишкового вмісту сірки в очищеному паливі від середнього його значення в серіях, що склалися з 10 ідентичних зразків, не перевищували  $\pm 5\%$ . Як з'ясувалося, умови диспергування твердої фази в гексані також впливають на перебіг ініційованих процесів (табл. 1).

У разі введення К-10 і нітрату заліза, наприклад, у контакт із гексановим розчином 4-МДБТ заданий рівень знесірчення (від 261 до  $< 0,5$  ppm) досягається лише за використання магнітної мішалки з твердим скляним якорем, тобто за досить жорсткого механічного впливу на систему (дослід 1). Використання магнітної мішалки з тефлоновим покриттям (дослід 2) менш ефективне, в розчині залишаються сполуки зі значним вмістом сірки – 45 ppm. Якщо система нітрату заліза – К-10 контактує з розчином в умовах струшування, очищення взагалі не відбувається (дослід 3). Однак, якщо попереднє змішування супроводжується ретельним перетиранням двох компонентів, то глибоке знесірчення відбувається навіть у режимі струшування (дослід 6) і сірка практично повністю вилучається з модельного розчину вже після 2 год гетерофазного контакту (рис. 2).

Оскільки єдиним змінним чинником серед задіяних у досліді є механічний вплив на систему різної інтенсивності, то цілком очевидно, що каталітичних властивостей система набуває саме після механічного активування, причому ефект визначається ступенем акти-

вування. Зазначимо, що виявленій та застосованій у роботі [21] реакційній здатності композиції щодо десульфуризації теж передувало ретельне механічне перемішування суміші солі металу з адсорбентом. Механічне активування застосовували й автори роботи [22]: суміш адсорбенту й солі металу спочатку пресували за тиску до 100 атм, отриману таблетку подрібнювали й досліджували певну фракцію.

На сьогодні немає переконливих підстав для формулювання однозначного критерію щодо ефективності стадії механічного активування, як, наприклад, змішування монтморилоніту і нітрату заліза розтиранням. Однак результати, отримані при досліджуванні зразків, виготовлених нанесенням нітрату заліза на К-10 з водного розчину (досліди 7 і 8), засвідчують, що механізми виявлення активності зразків, отриманих розтиранням або нанесенням нітрату заліза з водного розчину з наступним перемішуванням сформованої системи за допомогою мішалки або струшуванням, однакові. Спираючись на отримані результати, можна

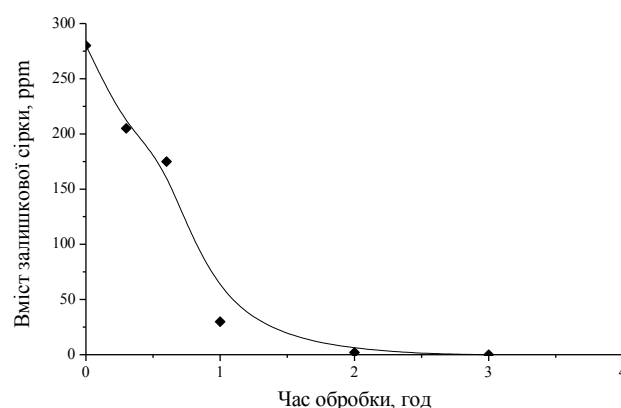


Рис. 2. Вплив часу контакту робочої суміші з К-10 на ступінь знесірчення модельної суміші гексан-4,6-ДМДБТ

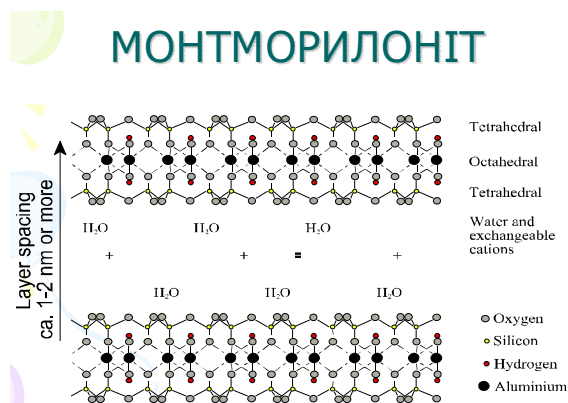


Рис. 3. Схематичне зображення структурної комірки монтморилоніту

констатувати: в обох випадках відбувається активування поверхні монтморилоніту, яке визначає перебіг процесу і ступінь очищення відповідної сировини від сірки. Ми запропонували два багаторазово перевірені підходи, які істотно розширюють можливість адаптації обраного методу до реальних об'єктів. Перший підхід передбачав попередню підготовку системи К-10 – нітрат заліза (аналогічно [19] – ретельним механічним перетиранням обох складових). Суть другого підходу полягала в нанесенні на поверхню К-10 розрахованої кількості нітрату заліза з водного або органічного розчину. Результати дослідів 4 і 7 (табл. 1) підтвердили ідентичність механізмів прояву активності зразків, хоча чинники її формування різнились за природою.

Для визначення природи ініційованої активності системи монтморилоніт К-10 – нітрат заліза розглянуто особливості структури монтморилоніту. Як видно з рис. 3, між двома шарами поєднаних силікатних груп знаходиться шар октаедрично координованих атомів алюмінію і сукупні структурні фрагменти розділені шаром молекул води разом із гідратованими катіонами магнію, заліза, цинку, міді, хрому чи ін.

Для монтморилоніту характерні також варіанти ізоморфізму типу  $Mg^{2+} = Fe^{2+}$ ;  $Mg^{2+} = (Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+})$ ;  $Al^{3+} = (Fe^{3+}, Cr^{3+})$  унаслідок іонного обміну, що відбувається доволі легко і навіть за м'яких умов приводить до часткового деалюмінівання з еквівалентним заміщенням на інші катіони в октаедричному шарі.

ЕПР-спектр вихідного монтморилоніту К-10, зареєстрований спектрометром ELEXSYS E580 фірми BRUKER, є суперпозицією сигналів, характеристичних для іонів  $Fe^{3+}$  за різного кисневмісного координаційного оточення (рис. 4, а).

Механічне диспергування спричинює перерозподіл форм заліза зі зростанням домінування гексакоординованої форми. Аналогічний спектр мають свіжорозтерта суміш К-10 – нітрат заліза, а також зразки, відібрані після перебування активованої суміші в реакційній зоні каталітично ініційованого перетворення. Домінує ця форма заліза й у разі підвищення температури попереднього прожарювання К-10 від 150 до 450 °С. Узагаль-

нення отриманих даних дозволяє зробити вкрай важливий висновок: механічний вплив активує монтморилоніт К-10, процес супроводжується формуванням центрів переважно гексакоординованого заліза (III) (рис. 4, б).

Узагальнюючи, за даними спектроскопічних досліджень можна констатувати таке:

– ЕПР-спектр вихідного монтморилоніту К-10 є суперпозицією тетра-, пента- і гексакоординованого заліза (III);

– в ЕПР-спектрі механоактивованого К-10 домінує сигнал гексакоординованого заліза (III) (рис. 4, в);

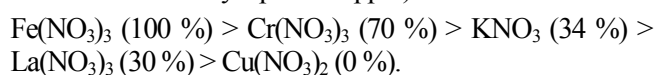
– в ЕПР-спектрі композиції каталізатора, який втратив активність, домінує сигнал тетракоординованого заліза (III);

– з часом у спектрах зразків, вилучених з реактора й перенесених у лабораторну атмосферу, форми заліза різної координації перерозподіляються, через 2 год спектр набуває вигляду спектра вихідного зразка;

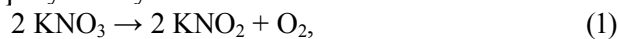
– з підвищенням температури попередньої обробки монтморилоніту К-10 від 150 до 450 °С в спектрі зростає інтегральна інтенсивність сигналу тетракоординованого заліза (III), активність зразків щодо десульфуризації знижується.

Щоб сформулювати уявлення про каталітичну активність, потрібно визначити внесок модифікувального сольового компонента й урахувати насамперед ту важливу обставину, що вихідною сполукою заліза в суміші має бути нітрат, бо, наприклад, сульфат тривалентного заліза в аналогічних умовах активності не виявляє. При цьому спектр свіжомеханоактивованого нітрату заліза, крім зазначених вище форм заліза з різною координацією заліза (III), має сигнали, характеристичні лише для нітрату заліза, які відсутні в ЕПР-спектрі системи із сульфатом заліза. Тобто можна припустити, що за певних умов у системі за участю нітрату заліза продукуються компоненти, відповідальні за перетворення вихідних сірковмісних сполук, а матриця К-10 з властивими їй формами заліза (III) сприяє стабілізації утворюваних продуктів унаслідок адсорбції.

З'ясувалося, що серед різних за природним генезисом нітратів металів найактивнішим є нітрат тривалентного заліза (відсоток у дужках означає ступінь вилучення сірки з модельної суміші 4,6-ДМДБТ в гексані за початкового вмісту сірки 261 ppm):



Оскільки в процесі механічного активування робочої суміші адсорбент – сполука температура локальних ділянок алюмосилікату може істотно зростати, слід очікувати термоініційованого розкладання зазначених вище солей за різними схемами. Відомо, що нітрати лужних металів (крім нітрату літію) розкладаються до нітриту металу й кисню:



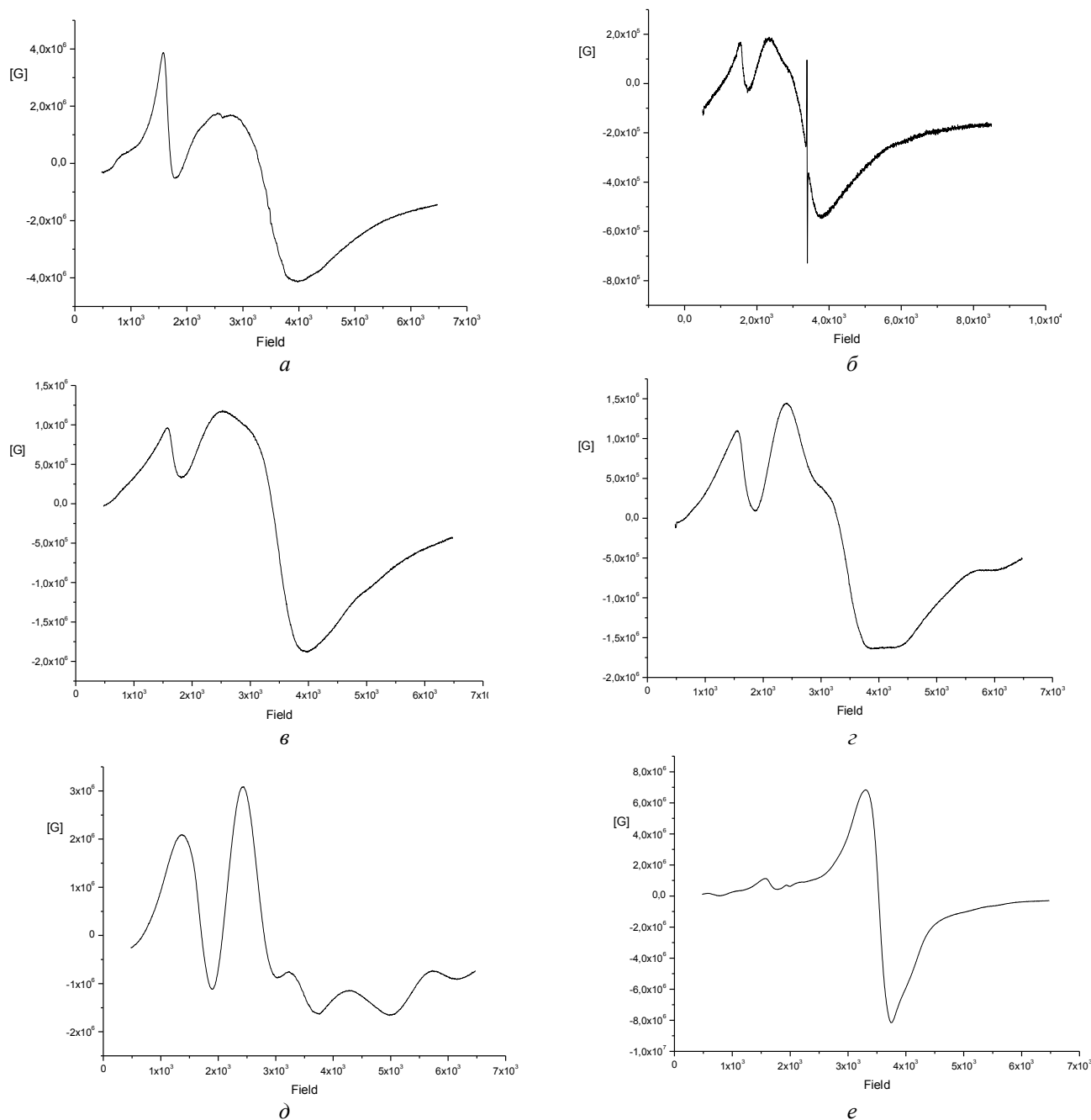
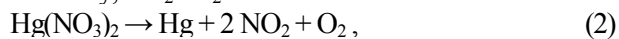


Рис. 4. ЕПР-спектри використаних зразків

а нітрати важких металів ( $\text{AgNO}_3$  і  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) – до вільного металу,  $\text{NO}_2$  і  $\text{O}_2$ :



(включаючи нітрат літію) – до оксиду металу,  $\text{NO}_2$  і  $\text{O}_2$ :



Зважаючи на реальність перебігу процесів за схемами (1)–(3), ступінь знесірчення за наявності різних нітратів можна пояснити виникненням у процесі механічного активування (розтирання) матриць гетерофазних систем зон із температурою, достатньою для ініціювання терморозкладу солей на фрагментах структури з утворенням активних форм кисню. З'ясувалося, що ступінь вилучення сірки в ряду від нітрату заліза до нітрату лантану корелює з температурою розкладання солей у послідовності:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 (50^\circ\text{C}) < \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 (125^\circ\text{C}) < \text{KNO}_3 (400^\circ\text{C}) < \text{La}(\text{NO}_3)_3 (780^\circ\text{C})$ .

Винятком є нітрат міді з температурою розкладання вище  $170^\circ\text{C}$ , рівень активності якого в процесі знесірчення за логікою дії лише температурного чинника відповідає місце в цьому ряду між нітратами хрому і калію.

Зіставлення активності різних за природою хімічних сполук у процесі знесірчення з температурою їхнього розкладання також узгоджується з прогнозами теорії виникнення зон локально підвищеної температури:

$\text{KMnO}_4 (100\%) > \text{PbO}_2 (44\%) > \text{KClO}_3$  (за наявності каталізатора  $\text{MnO}_2 (40\%) > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (23\%) > \text{KClO}_3$  (практично неактивна)  $\geq \text{K}_2\text{CrO}_4 (0\%)$ ).

Розкладання перманганату калію за схемою  $5 \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + 3 \text{MnO}_2 + 3 \text{O}_2$  стає помітним за  $200^\circ\text{C}$ . У випадку діоксиду свинцю оптимальною для перетворення  $2 \text{PbO}_2 \rightarrow 2 \text{PbO} + \text{O}_2$  є температура  $220^\circ\text{C}$ . Для хлорату калію за наявності каталізатора  $\text{MnO}_2$  кисень утворюється за реакцією  $2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$  за температури вище  $200^\circ\text{C}$ , а при відсутності каталізатора деструкція відбувається у дві стадії. В першу, за температури  $400^\circ\text{C}$ , утворюються хлорид калію і перхлорат калію ( $4 \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3 \text{KClO}_4$ ), який у подальшому (за  $550\text{--}620^\circ\text{C}$ ) також розкладається з утворенням кисню і  $\text{KCl}$ . Деструкція дихромату калію за схемою  $4 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 4 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}_2$  розпочинається лише за  $610^\circ\text{C}$ , а хромат калію плавиться за  $968^\circ\text{C}$  без розкладання.

На підставі результатів спостережень і виявленого певного логічного зв'язку між активністю обраних реагентів і гіпотетичною схемою їх термічного розкладання в процесі механічного активування зразків унаслідок міжчасточкових контактів або міжфрагментних перетворень усередині частинок (так звана "теплова" теорія перебігу хімічних процесів при механічній обробці) переконливою виглядає позиція, що враховує широкий спектр чинників. Можна вважати, що фізико-хімічна еволюція досліджених систем відбувається за різними маршрутами, приводить до утворення різноманітних продуктів у вигляді як індивідуальних фаз або нанорозмірних часточок, розміщених у внутрішніх каліброваних об'ємах матриці К-10, так і фрагментів із різними будовою й реакційною здатністю як результат взаємодії поверхні алюмосилікатної матриці з реагентами-модифікаторами з властивими їм окисно-відновними, кислотно-основними та геометричними характеристиками, які зумовлюють надалі за дії відповідних чинників властивості сформованих композицій.

У зв'язку з цим, порівнявши системи з нітратом і сульфатом заліза (III) й урахувавши особливості термічних перетворень обраних сполук, зазначимо реальну можливість утворення за однакових умов продуктів із різною просторовою організацією та, ймовірно, різного складу і, як наслідок, з різною каталітичною активністю. В умовах механічного активування в місцях контактів діють не лише високі температури, але й досить високі тиски і напруження зсуву. У роботі [23] детально розглянуто поведінку кристала нітрату натрію під впливом механічного активування. Кристал розколювали за спеціальною методикою безпосередньо в іонному джерелі мас-спектрометра й відслідковували склад утворюваних при цьому продуктів. Виявлено, що коли тріщина, яка виникла в кристалі під дією навантаження, рухається повільно, то одним із продуктів розкладання нітрату натрію є кисень, якщо ж швидкість її руху висока, то замість кисню виділяється оксид азоту. До того ж поверхні сколу ще тривалий час після зародження і проходження по кристалу тріщини

містять активні центри, здатні до наступної взаємодії з молекулами газу, рідини або твердої речовини. Стосовно каталітичної системи монтморилоніт К-10 – нітрат заліза (III): якщо утворення аналогічних центрів спряжене з перебудовою системи зв'язків, перерозподілом електронної густини та зміною форм існування заліза (III), й отже, зміною характеристик локальних магнітних полів, то методом ЕПР можна виявити кореляції між кількістю й типами парамагнітних центрів і реакційною здатністю механічно активованої твердої матриці. При цьому особливу увагу треба приділяти виявленню впливу зазначених чинників на розподіл форм заліза (III), починаючи з вихідної матриці К-10, і спостерігати за трансформацією відповідних модифікаторів.

Означена концепція логічно описує отримані експериментальні результати щодо реакційної здатності К-10 відносно обраних реагентів, а також його функціонування як ефективного адсорбенту: якості, які монтморилоніт К-10 набуває в процесі механічного активування алюмосилікатного каркаса, а також через зміну координаційного оточення заліза (III) у складі композиції. Оптимальним для ефективної участі в каталітичному процесі знесірчення є домінування в структурі фаз гексакоординованого заліза (III). "Деактивування" К-10 спряжене зі зміною координаційного оточення іонів металу – частковим переходом від гексагонального до тетраедричного, тобто до розподілу форм координаційного оточення заліза (III), що відповідає неактивованому зразку (рис. 4, з, д).

Оскільки іони  $\text{Fe}^{3+}$  практично завжди містяться у вигляді домішки як у промислових, так і в лабораторних зразках цеолітів, їх можна спрямовано вводити як структуроутворювальний елемент у процесі синтезу або у вигляді обмінних катіонів при постсинтетичному модифікуванні цеолітів. Діагностику зміни координаційного стану атомів заліза у фізико-хімічній еволюції з вихідної каркасної структури, а також перетворення введених у пористу матрицю цеоліту іонів заліза здійснено за отриманою при аналізі параметрів спектрів ЕПР інформацією. Спостережувана динаміка суперпозиції неоднорідно розширених сигналів іонів заліза (III) в різному координаційному оточенні ( $\text{FeO}_4$ ,  $\text{FeO}_5$ ,  $\text{FeO}_6$ ) дає можливість за зміною інтегральних інтенсивностей окремих складових визначати природу й ефективність дії зовнішніх чинників (температура, середовище, стехіометрія, механічний вплив тощо). Вважають, що висока селективність і активність цеолітних каталізаторів обумовлені наявністю в кристалічній структурі кислотних центрів, які формуються в процесі попередньої підготовки цеолітів. Вивчивши вплив умов, можна визначити склад і будову активних залізовмісних центрів. Крім того, оскільки у більшості реакцій лише незначна частка заліза (III) бере участь у каталітичному процесі, слід взяти до уваги, що концентрація спеціально введеного заліза зіставна з його вмістом у вигляді неконтрольованих домішок. Часто попе-

редня підготовка цеолітних катализаторів зводиться до високотемпературної обробки – прожарювання зразків при 500 °C у середовищі кисню або повітря. Під час дослідження цеолітів ZSM-5 [24] значну увагу було приділено процесам утворення (за участю комплексів заліза) поверхневих форм кисню, проте будову й механізм їх формування не з'ясовано. У процесі стандартної термокисневої обробки модифікованих цеолітів при 500 °C утворюються наночастинки оксиду заліза з диполь-дипольною взаємодією, розміщені в просторово розділених порожнинах цеоліту областях (рис. 4, е).

Водночас відомо [24], що магнітні наночастинки внаслідок виходу заліза (III) із цеолітного каркасу утворюються за 800 °C. При інтерпретації даних ЕПР-сигнал (I) із  $g = 4,3$  віднесений до іонів заліза (III), які входять до складу ґратки цеоліту, знаходяться в низько симетричному оточенні і зв'язані з термінальними ОН-групами, а також до позаґраткових обмінних іонів заліза (III). Сигнал (II) з  $g = 2,2-2,79$  приписано іонам заліза (III) із сильною обмінною спин-спіновою взаємодією у складі кластерів чи невеликих агрегатів, утворених у цеолітних порожнинах або в міжкристалічному просторі. Інтенсивність сигналу (I) у 3 рази менша інтенсивності сигналу (II), причому при обробці цеоліту при 200 °C інтенсивність сигналу (I) зменшується, а сигналу (II) зростає.

Відомо [25], що для оксиду заліза (III) існує кілька структурних модифікацій ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) з різними магнітними підсистемами. З урахуванням режиму формування генетично зв'язаними є структури  $\gamma$ -,  $\alpha$ - та  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причому  $\varepsilon$ -модифікація є проміжною за фазового переходу  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ . Звичайне спікання  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводить до агрегації його часточок та утворення  $\alpha$ -форми, однак для запобігання такій еволюції процес проводять за 500 °C в тонкому шарі, при цьому формується магнітовпорядкована фаза  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в структурі якої атоми заліза розміщені в чотирьох нееквівалентних позиціях (3 FeO<sub>6</sub> із різним ступенем викривлення координаційних поледрів FeO<sub>4</sub>).

Обговорено також механізм здійснення переходів між поліморфними модифікаціями за різних розмірів часточок і зміни частки поверхневих атомів, оскільки ступінь розупорядкованості впливає на відносну заселеність тетраедричних та октаедричних позицій [26]. Наприклад, на поверхні наночасточок із розмірами близько 3 нм є парамагнітні іони заліза (III). Структурні переходи й динаміка розмірних характеристик спряжені зі змінами характеру ефективності магнітних обмінних взаємодій (внутрішньо- та міжчастинкових) між іонами заліза (III): методами феромагнітного резонансу (ФМР) та ЕПР виявлено внески парамагнітних, суперпарамагнітних, феромагнітних та антиферомагнітних складників. У зв'язку з цим слід зазначити також, що використання спектрометрів ЕПР з робочою частотою 10 ГГц не дає змоги надійно розділити парамагнітну та суперпарамагнітну складові. Часточки  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

які формуються в обмеженому об'ємі, структурно неоднорідні або аморфні, тому розподіл іонів заліза (III) між тетра- й октаедричними позиціями має випадковий характер.

Аналіз об'ємних взаємодій у структурі  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в межах моделі непрямого зв'язку дав підставу зробити висновок про те, що ця модифікація заліза (III) є восьмипідґратковим антиферомагнетиком із сильною залежністю умов магнітних переходів від ступеня впорядкування атомів заліза по кристалографічних позиціях, які, в свою чергу, визначаються розмірами частинок: при зменшенні розмірів частинок  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 2 нм, що можливо за просторової стабілізації їхніх попередників, що обмежує як процеси агрегації, так і перенесення між ними на стадії прожарювання, відбувається неповна компенсація магнітних моментів структурних фрагментів (порівняно з розміром, більшим за 10 нм).

У зв'язку з цим стають зрозумілими відомості про співіснування фаз  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з динамікою залежно від особливостей зовнішніх умов, тобто, як уже зазначалось, умови стабілізації та розмір оксидних часточок є одним з основних параметрів, що визначають структуру та магнітні характеристики композицій, які формуються.

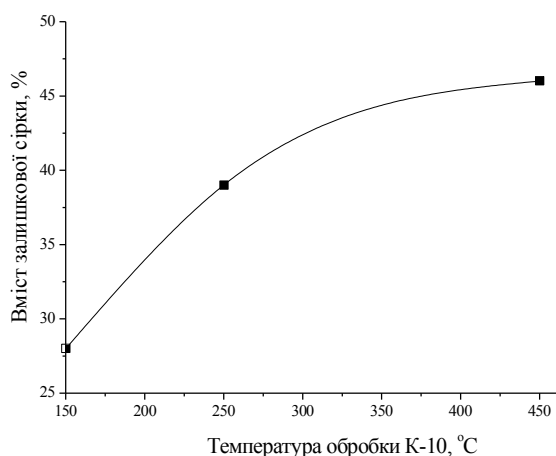
Вивчення розмірних ефектів є актуальним завданням не лише у зв'язку з можливістю їх використання в різних каталітичних процесах, але й із погляду розуміння фундаментальних закономірностей поведінки системи.

В роботах [27, 28] зроблено спробу розробити методологію створення гетерогенних катализаторів на основі цеолітів із заданими властивостями одразу в кількох масштабах.

Суперпарамагнітна поведінка залізовмісних оксидних композицій за кімнатної температури проявляється для частинок з розмірами 1–50 нм. Відомо також, що в таких композиціях 20 % атомів у частинках є координаційно ненасиченими.

Брак інформації щодо стану катализатора в ході його приготування та в процесі реакції, а також розрив між дослідженнями, що спрямовані на вивчення як процесів на атомному рівні, так і ефективності катализаторів в цілому, має наслідком створення хімічно складних мультифазних систем з різними каталітичними домішками [29].

У спектрах ЕПР досліджених зразків спостерігаються неоднорідно розширені безструктурні лінії, характерні для парамагнітних іонів Fe<sup>3+</sup> (форма ліній близька до лоренцевої), що унеможливило однозначну ідентифікацію модифікації оксиду заліза (III), можна лише стверджувати, що спостерігається суперпозиція сигналів різних типів парамагнітних центрів. При цьому зміну форми ліній у ході хімічних процесів можна пояснити перерозподілом заселеності різних позицій у сформованій матриці й пов'язати відповідну картину зі спостережуваною каталітичною активністю.



**Рис. 5.** Вплив температури попереднього прожарювання К-10 на ефективність знесірчення модельної суміші 4,6-ДМДБТ в гексані

У категорійний апарат хімічної кінетики введено поняття існування стаціонарного стану, коли матриця каталізатора перебуває в динамічній рівновазі з доволі високим реакційним середовищем. Можна очікувати, що будь-який вплив (термічний, механічний, хімічний) спричинить перехід системи в нерівноважний стан, що визначатиме особливості змін її адсорбційних і каталітичних властивостей. Такий нерівноважний стан слід розглядати, на наш погляд, як сукупність множини метастабільних станів. В ідеальному варіанті після зняття зовнішнього впливу система має повернутися до вихідного рівноважного стану. Якщо зміни в системі відбувалися поступово, то такий зворотний шлях збігатиметься з маршрутом, визначеним дією зовнішнього чинника без гістерезису. Проте якщо система зазнала стрибкоподібної зміни і перейшла до нерівноважного метастабільного стану з іншою структурою поверхні, іншим координаційним оточенням активних центрів, іншим фазовим складом тощо, то її ефективність її зміниться. У цьому разі після досягнення стабільності в часі та зняття зовнішнього навантаження система повертається до первинного стану за іншим маршрутом, тобто спостерігається гістерезис. Процес поступового переходу (релаксації) фізичної чи фізико-хімічної системи зі збудженого метастабільного стану, спричиненого зовнішніми впливами, у стан термодинамічної рівноваги може відбуватися з різною швидкістю, що визначатиметься природою компонентів системи і характеристиками зовнішнього чинника. Оскільки будь-яку тверду поверхню неможливо навіть теоретично уявити однаковою в обраній системі координат хоча б через природне формування енергетичних і структурних дефектів, то досягнення такого ідеального варіанта – збігання на петлі гістерезису точки завершення релаксації системи з точкою початку виходу системи з рівноважного стану, неможливе. Ці чинники, особливо в поєднанні з іншими, можуть визначати параметри кінцевої точки релаксаційної кривої, яка може

визначитися в будь-якому місці маршрутною кривою виходу системи з рівноважного стану. Наближення цієї точки до кінця маршруту означає зниження ефективності системи в обраному процесі. Такий сценарій може мати місце, наприклад, через невдалий вибір вихідної системи; невідповідність енергії активування та енергії ініціювання конкретного процесу; незворотність зміни геометрії та функціональної належності фрагментів поверхні системи при її активуванні і т.д. Може існувати і пороговий стан, коли релаксація взагалі неможлива через зміну фазового складу системи під час активування. У цьому разі система перейде до іншого стаціонарного або термодинамічно рівноважного стану: наприклад, кристалічна структура буде повністю аморфізована або зазнають незворотних змін місця локалізації активних центрів.

Зниження активності системи монтморилоніт К-10 – нітрат заліза зі збільшенням температури попередньої обробки К-10 (рис. 5) якраз і свідчить про те, що попереднє температурне навантаження істотно змінює стаціонарний стан системи порівняно з вихідним зразком. Зразки монтморилоніту прожарювали за вибраної температури протягом 3 год, охолоджували і перетирали з наважкою нітрату заліза.

І хоча збільшення температури попередньої обробки сприяло домінуванню в ЕПР-спектрі тетракоординатного заліза (III), як і у вихідному зразку, проте наступне механічне навантаження термооброблених зразків не забезпечувало досягнення активності у процесі знесірчення на рівні вихідного зразка. Можна припустити певні незворотні зміни зразків під час нагрівання, а відтак, очікувати досягнення рівноважного стану, характерного для неактивованого зразка, безпідставно.

В результаті визначення основних характеристик дизельного палива встановлено, що застосований метод очищення вихідної композиції від сірковмісних сполук дає змогу досягнути стандартних значень (табл. 2), незважаючи на спостережуваний перерозподіл групового складу внаслідок вибіркової адсорбції ароматичних і нафтоєвих вуглеводнів (табл. 3).

Дослідження виконані за допомогою мас-спектрометра LKB-2091 (Швеція), обладнаного системою введення зразка в зону активації зі спеціальної ємності, під'єднаної до приладу через діафрагму і нагрітої до 275 °C, що в умовах вакууму забезпечувало повне випаровування всіх компонентів палива і подачу парів до іонного джерела приладу, нагрітого до 275 °C. Вдале поєднання вузлів у єдиній схемі, стабілізація їх температури (до 275 °C) і глибокий вакуум (близько  $10^{-7}$  мм рт. ст.), а також високий рівень стабілізації електротехнічних характеристик приладу забезпечили сучасний рівень метрологічного супроводу діагностики процесу. Для розрахунку структурно-групового і гомологічного складу дизпалива використано методику аналізу реактивних і дизельних палив [30], яка модифікована в УкрНДІ "Масма" можливістю ідентифікації типів бен-



Таблиця 2. Вплив процесу очищення на основні характеристики дизельного палива

Параметри	Норма	Вихідне	Очищене
Фракційний склад, °С, не вище за	(50 %) 280 (96 %) 370	п. к. – 181 10 % – 215 20 % – 227 30 % – 238 40 % – 249 50 % – 261 60 % – 274 70 % – 289 80 % – 303 90 % – 318 96 % – 315	п. к. – 182 10 % – 213 20 % – 225 30 % – 238 40 % – 249 50 % – 261 60 % – 274 70 % – 287 80 % – 303 90 % – 320 96 % – 315
Кінематична в'язкість (20 °С), мм <sup>2</sup> ·см	1,8–6,0 (зим) 3,0–6,0 (літн)	4,4	4,6
Температура спалаху в закрито- му тиглі, °С, не нижча за	40 (зим) 62 (літн)	57	57
Випробування на мідній пластинці	Витримує	Витримує	Витримує
Фактичні смоли, мг/см <sup>3</sup> палива, не більше за	30 (зим) 40 (літн)	7,0	8,5
Йодне число, г йоду на 100 г палива, не більше за	6	3,2	3,0
Зольність, %, не більше за	0,01	0,0038	0,0036
Коксованість 10 %-го залишку, %, не більша за	0,3	0,24	0,22
Вміст механічних домішок	Відсутні	Відсутні	Відсутні
Густина (20 °С), кг/м <sup>3</sup> , не більша за	840 (зим) 860 (літн)	832	832

Примітка. п. к. – початок кипіння; зим – зимове; літн – літнє

зотіофенів і дибензотіофенів за малолінійчастими мас-спектрами, отримуваними за низьких енергій іонізуювальних електронів, що дало мас-спектри з домінуванням піків молекулярних іонів та з мінімальним виходом піків іонів, утворених при фрагментації ізобарних ім

бензотіофенів.

Отже, запропонований метод може стати основою ефективного знесірчення транспортних палив, особливо для видалення функціоналізованих тіофенів, які іншими відомими методами без деструкції вихідного вуглеводневого складу видалити вкрай важко. Крім того, вбачається перспективним його застосування при отриманні специфічного асортименту палив з ультранизьким вмістом сірки для оксидних твердопаливних елементів і протонобмінних мембранних паливних елементів.

Таблиця 3. Структурно-груповий склад дизельного палива

Тип сполук	Масова частка сполук, %	
	Зразок до знесірчення (вміст сірки 150 ppm)	Зразок після знесірчення (вміст сірки 70 ppm)
1. Парафіни	55,7	57,8
2. Нафтени, у тому числі	30,4	28,7
моноциклічні	18,4	16,3
біциклічні	9,3	10,0
трициклічні	2,7	2,1
3. Ароматичні вуглеводні, у тому числі	13,9	13,4
алкілбензоли	6,6	6,6
мононафтенбензоли	5,0	4,8
динафтенбензоли	0,6	0,3
нафталіни	1,7	1,4

1. Харлампиди Х.Э., *Соровский образовательный журнал*, 2000, **6** (7), 42–46.

2. Ляпина Н.К., *Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов*, Москва, Наука, 1984.

3. Большаков Г.Ф., *Сераорганические соединения нефти*, Новосибирск, Наука, 1986.

4. Babich I.V., Moulijn J.A., *Fuel*, 2000, **82** (6), 607–631.

5. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., *Нефтехимия*, 2005, **45** (6), 403–410.

6. Асланов Л.А., Анисимов А.В., *Там же*, 2004, **44** (2), 83–88.
7. Kemsley J., *Chem. Eng. News*, 2003, **81** (43), 40–41.
8. Шарипов, А.Х., Нигматуллин В.Р., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, (4), 42–43.
9. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A., *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 2014, **35**, 314–319.
10. Wan Mokhtar W., Ali Kader A., Abu Bakar W., *Fuel Proc. Technol.*, 2012, **101**, 78–84.
11. Макаров М.Е., Вержичинская С.В., *Успехи в химии и химической технологии*, 2007, **XXI**, **74** (6), 109–111.
12. Ban L., Ping Liu, Ma C., *Chinese Chemical Letters*, 2013, **24**, 755–758.
13. Kim H. J., Ma X., *Catal. Today*, 2006, **111**, 74–83.
14. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., *Известия Томского политехнического университета*, 2011, **319** (3), 116–120.
15. Xinrui Z., Juan Li, Xiuna W., Kun J., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90**, 317–323.
16. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т. и др., *Нефтехимия*, 2014, **54** (1), 1–4.
17. Рахманов Э. В., Баранова С. В., Ван Цзысяо, и др., *Там же*, 2014, **54** (4), 318–324.
18. Siddiqui M.N., Alhooshani K.R., Gondal M.A., *Prep. Pap. Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 2012, **57**, 764–765.
19. Кривцов Е.Б., Головки А.К., *Химия в интересах устойчивого развития*, 2009, **17** (1), 89–95.
20. Кривцов Е.Б., Головки А.К., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2011, (1), 3–7.
21. Varma, R.S.; Yuhong, Ju; Sikdar, S., *U.S. Pat.* 2008/0257785, Publ. 23. 10. 2008.
22. Стерхов Н.В., Красильников О.К., Серебрякова Н.В. и др., *Пат. РФ* 2482162. Заявка 2012103344/04 от 01.02.2012. Огпубл. 20.05.2013. Бюл. № 14.
23. Kukhar V., Kashkovski V., Kyselov V. et al., *U.S. Pat.* а 2010/04857, Publ. 22. 04. 2010.
24. Мальхин С.Е., *Автореф. дисс. канд. хим. наук*, Новосибирск, 2009.
25. Дорохин Д.Е., *Автореф. дисс. канд. хим. наук*, Москва, 2010.
26. Якушкин С.С., *Дисс. канд. физ.-мат. наук*, Новосибирск, 2014.
27. Derouane E.J., Crehan J, Dillon C.J., Bethell D., He N., *J. Catal.*, 2000, (194), 410–423.
28. Мартасянов О. Н., Юданов В.Ф., *ЖОХ*, 2008, **49** (3), 439–444.
29. Бухтиярова Г.А., Мартянов О.Н., Якушкин С.С. и др., *Физика твердого тела*, 2010, **52** (4), 771–781.
30. *Масс-спектральный анализ в нефтепереработке и нефтехимии. Нестандартные методики*. Под редакцией д.х.н. Поляковой А.А., Москва, ВНИИ НП, 1988.

Надійшла до редакції 14.11.2017

## Очистка транспортных топлив от серосодержащих соединений каталитически-адсорбционным методом (сообщение 1)

*В.И. Каишковский<sup>1</sup>, В.П. Киселев<sup>1</sup>, Ю.В. Безуглый<sup>1</sup>,  
Н.И. Выхрестюк<sup>2</sup>, В.В. Трачевский<sup>3</sup>, А.К. Мельник<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; тел. (044) 559-70-60;*

<sup>2</sup>*Украинский научно-исследовательский институт  
нефтеперерабатывающей промышленности (УкрНИИ НП “МАСМА”),  
Украина, 03142 Киев, просп. Академика Палладина, 46;*

<sup>3</sup>*Технический центр НАН Украины,  
Украина, 04070 Киев, ул. Покровская, 13; тел. (044) 422-95-62;*

<sup>4</sup>*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13*

Исследовано обессеривание модельных растворов метилбензотиофенов в гексане и реального дизельного топлива с помощью окислительно-адсорбционной системы монтмориллонит К-10 – гидрат нитрата железа (III). Определены условия приготовления и применения этого адсорбента-катализатора, которые дают возможность проводить глубокую (до содержания остаточной серы  $\leq 0,5$  ppm) очистку модельных смесей. Установлено, что предложенный метод обессеривания не ухудшает основных характеристик дизельного топлива.

## Purification of transport fuels of sulfur-containing compounds by catalytic adsorption method (report 1)

*V.I. Kashkovsky<sup>1</sup>, V.P. Kyselev<sup>1</sup>, Yu.V. Bezuhlyi<sup>1</sup>,  
M.I. Vyhrestiuik<sup>2</sup>, V.V. Trachevsky<sup>3</sup>, A.K. Melnyk<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel.: (044) 559-70-60;*

<sup>2</sup>*Ukrainian Research Institute of Oil Refining Industry (UkrNIINP “MASMA”),  
46, Academician Palladin Prosp., Kyiv 03142, Ukraine;*

<sup>3</sup>*Technical Center of NAS of Ukraine,  
13, Pokrovska Str., Kyiv 04070, Ukraine, Tel.: (044) 422-95-62;*

<sup>4</sup>*Institute for Sorption and Problems of Endoekology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine*

Desulfurization of model mixtures of methylbenzothiophenes in hexane and marketed diesel fuel via oxidative-adsorption system montmorillonite K-10 – iron (III) nitrate hydrate has been studied. We have defined the preparation and application conditions for this adsorbent-catalyst that allow to carry out deep purification of the model mixtures (to  $\leq 0.5$  ppm of residual sulfur). It has been established that the proposed desulfurization method does not degrade the main properties of the diesel fuel.