

**ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

*Балтаева Мадина Болатбековна*  
магистрант

Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина  
119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Ленинский просп., 65  
E-mail: baltaevamadina@gmail.com

*Арефьев Ярослав Борисович*  
инженер 1-ой категории

ОАО «Газпром Добыча Астрахань»  
414000, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Ленина, 30

*Охлобыстина Александра Вячеславовна*  
ведущий инженер

ОАО «Газпром Добыча Астрахань»  
414000, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Ленина, 30

*Пащенко Константин Петрович*  
кандидат химических наук, доцент

Астраханский государственный технический университет  
414025, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16

*Стороженко Валентина Николаевна*  
кандидат химических наук, доцент

Астраханский государственный технический университет  
414025, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16  
E-mail: sergei\_storozhen@mail.ru

Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах стимулирует поиск новых путей очистки углеводородного сырья от сернистых соединений и совершенствование существующих технологий процессов обессеривания. В данной работе предлагается новый подход к демеркаптанации углеводородных топлив, основанный на использовании гомо- и гетероядерных карбоксилатных комплексов переходных металлов, нанесенных на гетерогенные носители. Проведены квантово-химические расчеты процесса разложения метилмеркаптана пивалатами d-элементов (Co, Cu, Ni, Fe), адсорбированными на гетерогенном носителе (оксид алюминия) с целью определения d-элемента, соответствующего самому эффективному катализатору.

**Ключевые слова:** углеводородное сырье, обессеривание, меркаптаны, демеркаптанация, карбоксилатные комплексы переходных металлов, рентгенофлуоресцентный анализ, квантово-химические расчеты

**APPLICATION OF CARBOXYLATE POLYNUCLEAR COMPLEXES  
OF TRANSITION METALS IN THE DEMERCAPTANIZATION  
OF HYDROCARBONS**

***Baltaeva Madina B.***

Undergraduate  
Gubkin Russian State University of Oil and Gas  
65 Leninskiy ave., Moscow, 119991, Russian Federation  
E-mail: baltaevamadina@gmail.com

***Arefev Yaroslav B.***

Engineer of the 1st category  
JSC "Gazprom Mining Astrakhan"  
30 Lenin st., Astrakhan, 414000, Russian Federation

***Okhlobystina Aleksandra V.***

Leading Engineer  
JSC "Gazprom Mining Astrakhan"  
30 Lenin st., Astrakhan, 414000, Russian Federation

***Pashchenko Konstantin P.***

C.Sc. in Chemistry  
Associate Professor  
Astrakhan State Technical University  
16 Tatishchev st., Astrakhan, 414025, Russian Federation

***Storozhenko Valentina N.***

C.Sc. in Chemistry  
Associate Professor  
Astrakhan State Technical University  
16 Tatishchev st., Astrakhan, 414025, Russian Federation  
E-mail: sergei\_storozhen@mail.ru

Stricter requirements for sulfur content in motor fuels stimulates the search for new ways of purification of hydrocarbons from sulfur containing compounds as well as improvement of existing technologies of desulphurization processes. In this paper, we propose a new approach to demercaptanization of hydrocarbon fuels based on the use of homo- and heteronuclear carboxylate complexes of transition metals deposited on heterogeneous substrates. Quantum chemical calculations on the decomposition process of methyl mercaptan by pivalates of d-elements (Co, Cu, Ni, Fe), adsorbed on a heterogeneous substrate (aluminum oxide) were carried out to determine the d-element corresponding to the most efficient catalyst.

**Keywords:** hydrocarbons, desulphurization, mercaptans, demercaptanization, carboxylate complexes of transition metals, X-ray fluorescence analysis, quantum-chemical calculations

Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах стимулирует поиск новых путей очистки углеводородного сырья от сернистых соединений и совершенствование существующих технологий процессов обессеривания.

Целью данной работы является исследование процесса демеркаптанизации углеводородного сырья на примере модельной системы (гептан + бутантиол-1) в присутствии гомо- и гетероядерных карбоксилатных комплексов переходных металлов при комнатной температуре, нанесенных на оксиды кремния и алюминия и контроль содержания общей серы методами циклической вольтамперометрии и рентгенофлуоресцентного анализа, а также квантово-химическое исследование процесса разложения метилмеркаптана пивалатами d-элементов (Co, Cu, Ni, Fe), адсорбированными на гетерогенном носителе (оксид алюминия).

Синтез пивалатных комплексов (триметилацетатов) высокоспиновых металлов, таких как Ni (II) и Co (II), содержащих донорные трет-бутильные группы, разработан в ИОНХ РАН [1].

Предлагаемый способ демеркаптанизации углеводородного сырья включает приготовление гетерогенного катализатора и проведение процесса удаления меркаптанов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Наилучший показатель по обессериванию модельного топлива наблюдался при использовании пивалата меди.

Проведено квантово-химическое исследование процесса разложения метилмеркаптана пивалатами d-элементов (Co, Cu, Ni, Fe), адсорбированными на гетерогенном носителе (оксид алюминия) с целью определения d-элемента, соответствующего самому эффективному катализатору.

Расчеты проведены полуэмпирическим методом PM3, а также в приближении теории функционала плотности в базисе 6-31G(d)/ B3LYP при помощи программы WinGAMESS07. Расчеты велись с полной оптимизацией геометрии молекулярных структур.

На первом этапе было смоделировано взаимодействие пивалатов металлов с поверхностью оксида алюминия. Для моделирования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был использован кластер Al<sub>3</sub>O<sub>8</sub>H<sub>7</sub> (по аналогии с [2]). Для моделирования пивалата металла были использованы гидроксиды – Fe(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>3</sub>. Результаты расчетов в базисе 6-31G(d)/ B3LYP основных параметров химических связей, образовавшихся при моделировании процесса адсорбции, приведены в таблице 1.

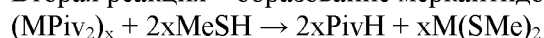
Таблица 1

<b>Параметры химических связей</b>				
d-элемент	Co	Cu	Ni	Fe
Длина хим. связи O(p)-M, Å	1,84	1,86	1,92	2,08
Длина хим. связи Al-O, Å	1,80	1,80	1,84	1,80
Сумма порядков хим. связей O(p)-M и Al-O	1,26	1,01	1,04	0,94

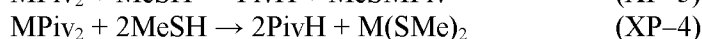
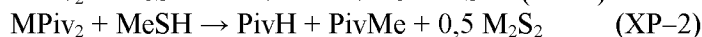
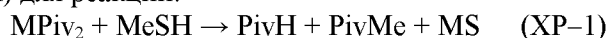
Далее были смоделированы реакции пивалатов металлов с метилмеркаптаном, при этом возможны две конкурирующие химические реакции. Уравнение первой предполагаемой реакции (образование сульфида металла и сложного эфира) имеет вид:



Вторая реакция – образование меркаптидов металлов:



Было проведено моделирование обоих типов реакций полуэмпирическим методом PM3 для пивалата цинка. Рассчитаны значения изменений энтальпий ( $\Delta H$ ) для реакций:



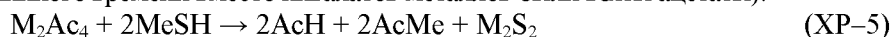
Получены следующие результаты:  $\Delta H$  (XP-1) = -43,1 кДж/моль,

$\Delta H$  (XP-2) = -341,3 кДж/моль,  $\Delta H$  (XP-3) = -176,0 кДж/моль,

$\Delta H$  (XP-4) = -361,0 кДж/моль.

Из результатов расчётов следует, что рассматриваемые процессы энергетически не затруднены.

Для исследования адсорбционной способности поверхности катализатора, содержащей пивалаты, по отношению к меркаптанам были смоделированы следующие реакции (расчёты проводились методом 6-31G(d)/B3LYP, для снижения затрат машинного времени вместо пивалатов металлов были взяты ацетаты):



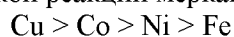
где M = Co, Cu, Ni, Fe. Результаты расчётов приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Значения изменений энтальпий ( $\Delta H$ )  
для модельных химических реакций, кДж/моль**

Металл	Co	Cu	Ni	Fe
XP-5	687	541	651	964
XP-6	200	205	627	630

На основании анализа полученных данных можно расположить d-элементы в ряд в зависимости от их влияния на термодинамическую вероятность химической реакции меркаптана с пивалатом металла:



Данный ряд согласуется с активностью катализаторов в процессе демеркаптанации модельного топлива.

**Список литературы**

1. Михайлов М. Н. Российский химический бюллетень / М. Н. Михайлов, Л. М. Кустов, В. З. Мордкович. – 2007 – № 56. – С. 397–406.
2. Пасынский А. А. Координационная химия // А. А. Пасынский и другие. – 1976. – № 2. – С. 1060.

**References**

1. Mikhaylov M. N., Kustov L. M., Mordkovich V. Z. *Rossiyskiy khimicheskiy byulleten* [Russian Chemical Bulletin], 2007, no. 56, pp. 397–406.
2. Pasyanskiy A. A., et al. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1976, no. 2, pp. 1060.