

Т. В. Кравчук, молодий учений

О. О. Федоров, аспірант

Національний авіаційний університет, Київ

## ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ МОНОКАТІОНЗАМІЩЕНИХ ФОРМ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ У ПРОЦЕСАХ АДСОРБЦІЙНОЇ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ

**Анотація.** Досліджено можливість заміни синтетичних цеолітів у процесах адсорбційної десульфуризації вуглеводневих систем на монокатіонзаміщені форми клиноптилоліту Сокирницького родовища (Україна). Показано ефективність модифікованих Ni-H та Si-H-форм клиноптилоліту для вилучення сіркоорганічних сполук із модельних розчинів.

**Ключові слова:** клиноптилоліт, іонний обмін, сіркоорганічні сполуки, десульфуризація.

Проблема зниження викидів сполук сірки автомобільним транспортом сьогодні є вкрай актуальною, тому законодавче регулювання в цій галузі з часом стає більш жорстким. Зокрема, ефективна законодавча політика в США сприяла зниженню викидів сірки від автотранспорту із 247 тис. тон у 2003 до 11 тис. тон у 2023. З метою вирішення цієї проблеми активно розвиваються технології знесірчення палив. Серед найпоширеніших технологій можна відмітити гідродесульфуризацію (HDS), біодесульфуризацію, адсорбційну десульфуризацію, окиснювальну десульфуризацію. Процес HDS найбільш широко використовується, проте він вимагає використання каталізатора, підвищеної температури до 340 °C і високого тиску водню до 100 атм.

Наразі відбувається активне обговорення альтернативних методів десульфуризації. Серед них особливої уваги заслуговують адсорбційні методи. Полярні сіркоорганічні сполуки селективно поглинаються полярними адсорбентами з неполярного вуглеводневого середовища. Селективне вилучення сіркоорганічних сполук проводиться за нормальних температур та тисків, характеризується простотою апаратурного оформлення, є економічним і дозволяє досягти практично повного вилучення сполук сірки із палива. Додатковою перевагою застосування адсорбційної десульфуризації є можливість регенерування сорбентів, що вимагає невеликих витрат енергії. Адсорбція може використовуватись як основний метод знесірчення, так і в комплексі з іншими методами, як доочищення.

Дослідженнями [1,2] показана ефективність застосування синтетичних модифікованих цеолітів різних типів та глин. Ці сорбенти виявилися ефективними для вилучення меркаптанів, сульфідів, дисульфідів, тіофенів, що представлені переважно бензтіофенами та дибензтіофенами, як із модельних систем, так і з дизельного та реактивного палива з початковим вмістом сірки 300 ppmw.

Отримані результати є показовими, особливо стосовно тіофенів, які є найбільш стабільними сірковмісними сполуками нафти і практично не вилучаються методом HDS.

Зважаючи доведену ефективність синтетичних модифікованих цеолітів типів Cu-Y та Ni-Y для вилучення сіркоорганічних сполук із дизельного палива запропоновано провести аналогічні дослідження для природних цеолітів, зокрема клиноптилоліту Сокирницького родовища. Природні цеоліти є набагато дешевшими за синтетичні, а їх поклади на території України є досить значними.

Використання природних цеолітів вимагає їх попереднього модифікування з метою розкриття каналної структури, що представлена на рис. 1.

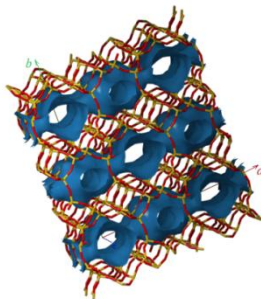


Рис. 1. Триканальна структура природного клиноптилоліту

Модифікування природного клиноптилоліту було проведено методом амонійного обміну із подальшим прожарюванням зразка за температури 410 °С протягом 6 годин. Отримана форма була досліджена методами растрової електронної мікроскопії і рентгеноспектрального мікроаналізу. Амонійну форму піддали обробці насиченими розчинами  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{CuSO}_4$  за температури 96 °С протягом 6 годин. Отримані зразки Ni-H та Cu-H форм клиноптилоліту були використані для адсорбційного вилучення меркаптанів та сульфідів з модельних розчинів цих речовин у гексані.

Найбільшу ефективність показали Ni-H та Cu-H форми клиноптилоліту для вилучення таких представників ряду меркаптанів, як етилтіол та тіофенол. Дещо гірші результати отримані для диметилсульфіду та дифенілсульфіду, що можна пояснити дією стеричного фактору та меншою полярністю вказаних сполук.

### Список використаної літератури

1. Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86, 211–263.
2. Dehghan, R., & Anbia, M. (2017). Zeolites for adsorbitive desulfurization from fuels. *Fuel Processing Technology*, 167, 99–116.

Науковий керівник – А. Д. Кустовська, к.х.н., доцент