

УДК 541.183 : 547.279.1 + 547.279.3 + 547.732 : 543.422

• МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ОКИСЛАМИ И ЦЕОЛИТАМИ

Н. К. Ляпина, В. И. Лыгин, А. Д. Улендеева

Рассмотрены современные представления о механизме разделения сероорганических соединений при адсорбции их на поверхности окислов и цеолитов.

Библиография — 137 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	998
II. Адсорбционные методы разделения и очистки	999
III. Изотермы и теплоты адсорбции	1001
IV. Спектральное исследование адсорбции	1004
V. Квантовохимические расчеты адсорбционных комплексов	1008

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интерес к сероорганическим соединениям сильно возрос. Этому в значительной мере способствовали увеличение добычи и переработки сернистых, высокосернистых нефтей и природных газов, бурное развитие глубокой переработки нефти, расширение гидро- и термокаталитических процессов, а также повышение требований к качеству нефтепродуктов, вызванное усилением борьбы с загрязнением атмосферы.

В настоящее время химия природных сероорганических соединений, в частности сероорганических соединений нефтяного происхождения, развивается в двух основных направлениях: 1) совершаются и развиваются процессы и методы разрушения сероорганических соединений с целью получения высококачественных топлив и масел^{1, 2} и 2) разрабатываются методы их выделения^{3, 4} и практического использования⁵⁻⁷. Второе направление наиболее перспективно в химии сероорганических соединений, поскольку в этом случае комплексно решаются узловые задачи нефтепереработки: получение высококачественной продукции, очистка окружающей среды от загрязнений и наиболее рациональное использование природных ресурсов. В последнее время данное направление приобретает особое значение в связи с широким применением сероорганических соединений, выделенных из нефтепродуктов, в качестве специальных растворителей, высокоэффективных экстрагентов благородных металлов, флотореагентов, физиологически активных препаратов и т. д.^{5, 6}. В ряде случаев⁷ показана перспективность замены применяемых в настоящее время синтетических дорогостоящих продуктов на природные сероорганические соединения.

Известно, что нефтяные сероорганические соединения включают сульфиды, дисульфиды, меркаптаны и тиофены³. Выделение этих соединений, растворенных в многокомпонентных смесях углеводородов нефти, представляет собой трудоемкую и сложную задачу. В связи с этим мно-

гие исследования направлены на поиск эффективных методов концентрирования и разделения сероорганических соединений. Одним из перспективных методов наиболее полного выделения и разделения сложных смесей веществ является адсорбционная хроматография^{8, 9}.

В настоящее время широкое применение нашли методы направленного изменения свойств поверхности адсорбентов путем ее химического модифицирования^{8, 9} и получила развитие теория межмолекулярных взаимодействий¹⁰. Однако все эти аспекты еще недостаточно развиты в химии сероорганических соединений. Последние годы характеризуются интенсивными исследованиями в области разработки новых высокоэффективных способов разделения сложных смесей веществ на чистых и смешанных окислах, с модифицированной различными способами поверхностью. В настоящем обзоре рассмотрены результаты современных работ по адсорбционному разделению на окисных адсорбентах и цеолитах природных и модельных систем, включающих сероорганические соединения. Обсуждены работы по изучению механизма адсорбции сероорганических молекул с применением термодинамических, спектральных и квантовохимических методов.

II. АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ

В существующих промышленных адсорбционных процессах производства масел, очистки газов от сероорганических соединений и выделения ароматических углеводородов из продуктов дегидрирования бензинов используют синтетические (цеолиты, силикагели) и природные сорбенты (отбеливающие земли, бокситы, руды)^{11–13}. Однако указанные адсорбенты недостаточно селективны. Из дистиллятов вместе с сероорганическими соединениями удаляются ароматические углеводороды, представляющие ценные компоненты топлив. В связи с этим одной из самых главных задач является создание адсорбентов, обеспечивающих селективное разделение ароматических углеводородов и сероорганических соединений.

При очистке топлива желательно также не только удалить сероорганические соединения, но и десорбировать их без деструкции с целью дальнейшего практического использования. Наметившаяся в последние годы перспектива расширения областей применения нефтяных сероорганических соединений выдвинула задачу и более тонкой их дифференциации. Возникает задача идентификации и установления структуры сероорганических соединений, что требует разделения различных серусодержащих соединений на группы (сульфины, дисульфины, тиофены, меркаптаны), а также деления внутри гомологического ряда. Применительно к этим задачам желательно использование адсорбентов, имеющих различную активность по отношению к функциональным особенностям атома серы в соединениях. Необходимыми для выделения сероорганических соединений свойствами обладают в основном окисные адсорбенты; для более глубокого разделения и очистки весьма перспективны могут оказаться цеолиты^{14–17}.

Изучение селективности адсорбентов проводится, как правило, на искусственных смесях углеводородов с сероорганическими соединениями и на различных нефтяных фракциях. Установлено, что сероорганические соединения на силикагеле адсорбируются слабее, чем азот- и кислородсодержащие^{18, 19} соединения аналогичного строения и сильнее, чем парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды²⁰. Адсорбционная способность соединений этих классов уменьшается в ряду: азотсодержащие, кислородсодержащие, сероорганические соединения, ароматические

углеводороды, парафино-нафтеновые углеводороды. Внутри класса сероорганических соединений адсорбционное средство возрастает в ряду: тиофены, алифатические тиолы, алифатические дисульфиды, ароматические и циклические тиолы, алифатические и циклические сульфиды^{20, 21}. Внутри гомологических рядов адсорбционное средство сероорганических соединений уменьшается с повышением молекулярной массы соединения.

Синтетические сорбенты — силикагели, алюмогели, алюмосиликагели, силикаты Mg, Fe, Cr, Al, Mo — успешно применяются для отделения парафино-нафтеновой части нефтяных фракций²². Однако при этом ароматические углеводороды элюируются вместе с сероорганическими соединениями. Во многих работах²²⁻²⁴ по подбору адсорбентов, элюентов и условий для разделения ароматических углеводородов и сероорганических соединений показана возможность лишь незначительного обогащения хроматографических фракций сероорганическими соединениями, в которых доля ароматических углеводородов составляет 40—70%²⁵. Трудность разделения сероорганических соединений и ароматических углеводородов объясняется их близким адсорбционным средством^{21, 24}, а также возможностью взаимодействия молекул соединений этих классов между собой^{26, 27}. Наряду с этим оказалось, что наличие в молекулах сопряжения π -электронов с неподеленными парами электронов гетероатома облегчает адсорбционное разделение смеси органических сульфидов с серусодержащими соединениями ароматического характера, в которых атом серы находится в кольце (тиофены). По данным^{21, 28}, в результате многократного хроматографирования на силикагеле такие смеси удается достаточно четко разделить на сульфиды и тиофены.

Некоторые успехи были достигнуты также при разделении смесей сульфидов нормального и изостроения²⁹.

Влияние химии поверхности силикагелей на адсорбцию сероорганических соединений рассматривалось в ряде работ³⁰⁻³⁸. Установлено, что повышение содержания воды от 6 до 10 *mass. %* сопровождается практически полной потерей адсорбционной способности силикагелей к сероорганическим соединениям. Мелкопористые силикагели более селективны к сероорганическим соединениям, чем крупнопористые³⁰. Обладая большей селективностью по отношению к сероорганическим соединениям и вместе с этим более развитой поверхностью, мелкопористые силикагели обеспечивают большее концентрирование и выход серы в хроматографические фракции.

В работах³³⁻³⁸ показано, что, несмотря на большую величину поверхности, силикагель и алюмогель уступают по величине удельного обессеривания алюмосиликагелям и природным сорбентам. Адсорбционная способность силикагеля по отношению к сероорганическим соединениям значительно увеличивается, если на его поверхность нанесены окислы железа³⁹, никеля³³, сульфид никеля и фенилтрихлорсилан³² или ацетат ртути⁴⁰.

Сравнительное изучение адсорбционной способности сероорганических соединений к силикатам металлов (Mg, Fe, Hg, Cr, Al, Mo) с различным соотношением окислов металлов и кремния показало, что наиболее эффективным адсорбентом является силикат хрома³². Из масляной фракции нефти на силикате хрома удалось адсорбировать 99,6% сероорганических соединений. Однако на поверхности силиката хрома сероорганические соединения претерпевают каталитические превращения. При обессеривании топлив на алюмосиликатных катализаторах также отмечаются каталитические превращения сероорганических соединений^{25, 36, 41-47}. Кроме этого, в³⁴ предполагается образование водород-

ных связей SH-группы меркаптанов с поверхностными гидроксильными группами.

При переходе от адсорбции на силикагеле к адсорбции на окиси алюминия было замечено, что происходит инверсия адсорбционной способности сероорганических соединений и ароматических углеводородов⁴⁸. В отличие от силикагеля⁴⁹⁻⁵² селективность окиси алюминия к сероорганическим соединениям резко возрастает с увеличением температуры предварительного прокаливания⁵³. На окиси алюминия, прокаленной при 700°C, из масляной фракции нефти удалось адсорбировать 93% серусодержащих соединений. Использование последовательного хроматографирования на силикагеле и окиси алюминия позволяет более полно выделить из нефтяных фракций сульфиды⁵⁴ и тиофены⁵⁵.

Природные сорбенты и алюмосиликагели использовались в основном для обессеривания нефтепродуктов и природного газа^{13, 32-35}. Увеличение обессеривающей способности боксита наблюдается при повышении температуры адсорбции в результате увеличения хемосорбции и катализических превращений сероорганических соединений. В³⁴ показано, что сульфиды и дисульфиды с поверхности боксита полностью десорбируются, а меркаптаны окисляются в дисульфиды. Окисление меркаптанов до дисульфидов наблюдается также и на цеолитах¹³.

Использование марганцевой и железной руд и трепела¹⁸ для обессеривания нефтепродуктов в жидкой и паровой фазах показало, что они обладают невысокой адсорбционной способностью к сероорганическим соединениям. Увеличение эффективности природного сорбента трепела в некоторых случаях достигалось щелочно-кислотной активацией.

Очистку нефтепродуктов от серусодержащих компонентов и их разделение можно осуществить с помощью цеолитов^{57, 58}. Однако наибольшее распространение сероочистка цеолитами приобрела для газовых сред^{13, 59, 60}. Цеолиты позволяют провести очистку природного газа от сероводорода и других серусодержащих компонентов.

Для идентификации и группового разделения полученных из нефтепродуктов сероорганических соединений широко используются различные варианты аналитической и препаративной газожидкостной^{3, 23, 24, 61} хроматографии. Методом газожидкостной хроматографии достигается достаточно эффективное разделение на группы низкомолекулярных сероорганических соединений, выделенных из бензиновых и керосиновых дистиллятов⁶²⁻⁶⁴. Однако результаты этих исследований неприменимы для анализа тяжелых фракций ввиду летучести жидкой фазы при высоких температурах хроматографического анализа. В связи с этим для анализа и препаративного разделения целесообразно использовать жидкостно-адсорбционную хроматографию при соответствующем подборе адсорбентов^{65, 66}.

Метод хроматографии в тонком слое адсорбента нашел широкое применение для контроля скорости и глубины превращения при синтезе сульфидов⁶⁷, исследовании реакций сульфидов и их превращений^{67, 68}.

III. ИЗОТЕРМЫ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ

Важную информацию о механизме взаимодействия сероорганических соединений с поверхностью адсорбентов дают изотермы и теплоты адсорбции. Изотермы адсорбции определены в основном для низкомолекулярных алифатических^{35, 50-52, 69}, некоторых ароматических (дифенил- и дibenзил-) сульфидов³⁶ и тиофена⁷⁰⁻⁷² на силикагелях, смешанных окислах, цеолитах и природных сорбентах.

В⁷⁰⁻⁷² подробно изучены изотермы адсорбции тиофена из растворов в гептане и бензоле. Как видно из расположения изотерм (рис. 1), в области малых заполнений адсорбция тиофена цеолитом 13X на порядок больше, чем на силикагеле и окиси алюминия. Различие в величинах адсорбции тиофена на поверхности силикагеля и окиси алюминия невелико.

Исследование изотерм адсорбции тиофена и бензола на силикагеле, алюмогеле и окиси алюминия⁷⁰ показало несколько большую (на ~10%) адсорбцию тиофена при одинаковых относительных давлениях.

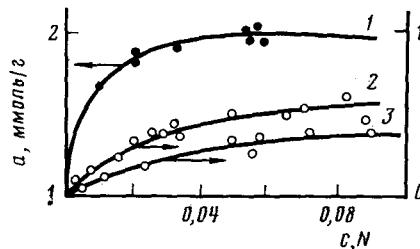


Рис. 1. Изотермы адсорбции тиофена из гептана на цеолите 13X (1), силикагеле (2) и окиси алюминия (3) (с — равновесная концентрация, а — адсорбция)

Различие в величинах адсорбции авторы объясняют меньшими размерами молекулы тиофена (38 \AA^2) по сравнению с молекулой бензола (41 \AA^2). Однако различие в величинах энергии специфического взаимодействия тиофена (2,3 ккал/моль)⁴⁸ и бензола (1,7 ккал/моль)⁷³ с поверхностью кремнезема позволяет предположить влияние на характер адсорбции взаимодействия гидроксильных групп с атомом серы.

Влияние химии поверхности адсорбентов на характер взаимодействия молекулы можно проследить, сопоставив теплоты адсорбции тиофена на смешанных окислах, силикагеле и природных сорбентах^{49, 74, 74}. Наиболее высокая энергия взаимодействия тиофена по сравнению с силикагелем (8,4 ккал/моль) характерна для кобальт-молибденового окисного катализатора (15,5 ккал/моль). Изменение химии поверхности катализаторов (сульфидирование) и силикагеля (дегидроксилирование) сопровождается уменьшением теплот адсорбции на всех адсорбентах. Однако наибольшее изменение энергии взаимодействия тиофена наблюдается при сульфидировании кобальт-молибденового окисного катализатора. Теплота адсорбции тиофена на таком образце (6,6 ккал/моль) близка к наблюдаемой на дегидроксилированном образце кремнезема (6,1 ккал/моль)⁴⁹.

Влияние дегидроксилирования поверхности аэросила⁴⁹ и силикагеля⁵⁰⁻⁵² на энергию взаимодействия молекул наблюдалось и для других классов сероорганических соединений. По мере дегидроксилирования поверхности аэросила (прокаливание при 300, 500, 900°C) наблюдается снижение теплот адсорбции сульфидов, дисульфидов и тиофенов. Увеличение степени дегидроксилирования поверхности приводит к уменьшению влияния химических свойств соединений на теплоту адсорбции, что указывает на существенный вклад атома серы в энергию специфического взаимодействия с гидроксильными группами.

Характер взаимодействия сероорганических соединений с OH-группами поверхности кремнезема отражается в специфической составляющей теплоты адсорбции ΔQ ⁴⁹. Невысокие величины ΔQ (2,3—4,8 ккал/моль) указывают на взаимодействие сероорганических соединений с гидроксильными группами посредством водородной связи. Для насыщенных алифатических сульфидов энергия специфического взаимодействия приблизительно одинакова (3,9—4,4 ккал/моль) и несколько ниже, чем для циклических сульфидов (4,8 ккал/моль). Обращает на себя внима-

ние тот факт, что дисульфиды обладают в 1,5 раза меньшей, чем сульфиды, энергией специфического взаимодействия (для дисульфидов — 3,0—3,2 ккал/моль). Еще более низкие величины ΔQ (2,6—2,2 ккал/моль) наблюдаются для соединений тиофенового ряда, что связано со слабым участием во взаимодействии атома серы ввиду сопряжения неподеленных пар электронов с π -электронами тиофенового кольца⁷⁶.

Влияние дегидроксилирования поверхности силикагеля (прокаливание при 200 и 500° С) на адсорбцию низкомолекулярных серусодержащих соединений исследовано в^{50—52}. Быстрая десорбция сероводорода с поверхности указывает на физический характер адсорбции, отмеченный также в^{69, 77}. Адсорбция метил-, этилмеркаптана и диметилсульфида также обратима⁵⁰. Энергия специфического взаимодействия метилмеркаптана с гидроксильными группами силикагеля составляет $\sim 2,2$ ккал/моль⁵⁰.

Предполагается, что наблюдаемое различие в характере взаимодействия SO_2 ⁵⁰, H_2S , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ^{51, 52} с поверхностью силикагеля определяется симметрией и характером локализации в пространстве орбит, занятых неподеленными парами электронов. Это объяснение подтверждается возможностью образования комплексов метилмеркаптана и диметилсульфида с дибораном $(\text{CH}_3\text{SH} \cdot \text{BH}_3; (\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3)$. Аналогичного соединения для сероводорода не получено⁷⁸.

При адсорбции сероорганических соединений при 150° С на поверхности силикагеля⁵¹ наблюдаются достаточно высокие начальные теплоты адсорбции (>30 ккал/моль), которые объясняются наличием примесей и поверхностными реакциями.

При 150° С исследовалась адсорбция метил-, этилмеркаптана, диметилсульфида и сероводорода на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁹, прокаленной при 700° С. Сероводород адсорбируется значительно хуже, чем другие соединения. В отличие от метил-, этилмеркаптана и диметилсульфида после адсорбции сероводорода на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружена элементарная сера, что указывает на протекание поверхностных реакций разложения адсорбированных молекул.

Теплота адсорбции сероводорода при увеличении заполнения поверхности от 0,05 до 0,34 ммоль/м² падает с 31,5 до 16,3 ккал/моль. Аналогичная закономерность наблюдалась при адсорбции сероводорода на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 300 и 464° С, когда величины теплот адсорбции составляли 25 и 38 ккал/моль при заполнении поверхности, равном соответственно 0,17 и 0,114 ммоль/м²⁸⁰. Теплоты адсорбции Q , ккал/моль сероорганических соединений на поверхности силикагеля⁵² и окиси алюминия⁷⁹, дегидроксилированных при различных температурах, приведены ниже (заполнение поверхности 1,4 ммоль/м²):

$t, ^\circ\text{C}$	Силикагель			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	240	550	700	700
Сероводород	9,8	7,3	5,8	16,8
Метилмеркаптан	11,5	10,5	6,5	16,5
Этилмеркаптан	12,3	11,7	9,7	18,4
Диметилсульфид	17,5	14,7	12,3	20,7

Большие теплоты адсорбции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с силикагелем при одинаковом заполнении поверхности объясняются взаимодействием сероорганических соединений как с поверхностными гидроксильными группами, так и с кислотными центрами Льюиса $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В³² проведено сравнительное изучение адсорбции дифенилсульфида, дизоамилсульфида и дифенила из растворов в изооктане на поверхности магнийсиликатного адсорбента и крупнопористого силикагеля, модифицированных сульфидом никеля и фенилтрихлорсиланом. Установ-

лено наибольшее различие в величинах адсорбции сульфидов и дифенила на силикагеле, покрытом никельсульфидной пленкой³². Самое большое увеличение адсорбционной способности трепела¹⁸ по отношению к дибутилсульфиду достигается при кислотно-щелочной (смесь 12%-ной NaOH с 20%-ной HCl) обработке поверхности природного сорбента.

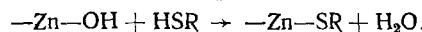
Исследование изотерм адсорбции сероорганических соединений на цеолитах свидетельствует о том, что характер взаимодействия определяется геометрической и химической структурой как адсорбированных молекул, так и поверхности цеолитов. В^{13, 81} показано, что сероводород и меркаптаны извлекаются цеолитами типа CaA, а циклические сероорганические соединения — цеолитами типа X, что объясняется в основном стерическими препятствиями при адсорбции. На величину адсорбции большое влияние оказывают характер и степень катионного обмена. Так, в¹⁷ показано, что адсорбция серусодержащих веществ на цеолитах с катионами щелочноземельных металлов больше, чем на цеолите NaY. Оказалось, что увеличение степени обмена катионов Na^+ на катионы одно- и двухвалентных металлов не приводит к закономерному росту адсорбции⁸²⁻⁸⁶. Оптимальная для адсорбции величина степени обмена зависит от вида адсорбируемой молекулы и для исследованных сероорганических соединений (этилпропилсульфид, ди-*n*-бутилсульфид, тиофан, тиофен, алкилмеркаптаны, тиофенол) изменяется от 25 до 70%.

Увеличение адсорбирующей способности цеолитов при ионном обмене связано с благоприятным для адсорбции распределением на поверхности цеолитов катионов, обладающих различными зарядами. Увеличение адсорбционной емкости цеолитов NaA и NaX и их магнийзамещенных образцов достигается также предадсорбцией определенного количества (от 1 до 3,5 масс. %) H_2O , NH_3 и CH_3NH_2 ^{15, 87}. Во всех указанных случаях следует принимать во внимание фиксацию обменных катионов в разных местах цеолита и возможность изменения мест их фиксации при адсорбции^{88, 89}.

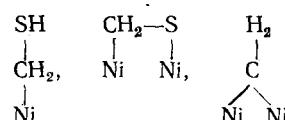
Активность цеолитов по отношению к сероорганическим соединениям значительно увеличивается при их декатионировании⁹⁰. В этом случае рост степени декатионирования приводит к увеличению активности цеолита. На таких образцах достигается практически полное удаление тиофена из разбавленного бензольного раствора.

IV. СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ

Для изучения гидроксильного покрова окислов и его роли в адсорбционном взаимодействии среди оптических методов исследования наиболее широкое применение получила инфракрасная спектроскопия⁹¹⁻⁹³. Метод ИК-спектроскопии для изучения механизма адсорбции сероорганических соединений был впервые применен в⁹⁴. Спектр адсорбированного *n*-гексилмеркаптана на окиси, сульфиде и силиката цинка, а также виллемите (ZnSiO_4) объясняется протеканием поверхностной реакции



На основании спектров сероводорода, метил-, этилмеркаптана и диэтанолсульфида, адсорбированных на поверхности никеля (20%), нанесенного на силикагель⁹⁵, сделан вывод об образовании поверхностных соединений типа:



Аналогичные структуры предложены и для хемосорбированного этилмеркаптана и диэтилсульфида.

Взаимодействие сульфидов, дисульфидов, меркаптанов и тиофенов с поверхностными гидроксильными группами окиси кремния, прокаленной при 200 и 500° С, изучено методом инфракрасной спектроскопии в⁹⁶⁻⁹⁹. Показано, что сероорганические соединения взаимодействуют с гидроксильными группами поверхности кремнезема, что проявляется в уменьшении интенсивности и смещении полосы поглощения при 3750 см⁻¹, характеризующей валентные колебания свободных OH-групп. Для сульфидов полоса поглощения возмущенных OH-групп лежит в области 3320—3390 см⁻¹, меркаптанов 3310—3475 см⁻¹, дисульфидов 3340—3530 см⁻¹, тиофенов 3600—3630 см⁻¹.

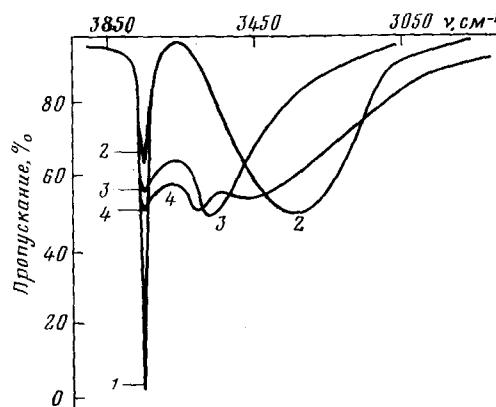


Рис. 2. Изменение спектра поверхностных гидроксильных групп аэросила (1) при адсорбции сероорганических молекул: 2 — дипропилсульфида, 3 — тиофена, 4 — тиофенола, 1 — после откачки при 500° С в течение 5 ч

Наиболее низкие величины смещения полосы поглощения валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп наблюдаются при адсорбции соединений тиофенового ряда (тиофена, 3-пропилтиофена, 2,5-диэтилтиофена — 116, 140, 150 см⁻¹ соответственно). Небольшие величины смещения объясняются слабым участием в адсорбционном взаимодействии атома серы вследствие сопряжения его неподеленных пар электронов с π-электронами тиофенового кольца.

Показано также, что сероорганические соединения ароматического характера могут взаимодействовать с гидроксильными группами как за счет неподеленных пар электронов атома серы, так и π-электронов. Полоса поглощения при 3640 см⁻¹ характеризует взаимодействие OH-групп с бензольным кольцом, а полоса поглощения при 3550 см⁻¹ обусловлена взаимодействием OH-групп с атомом серы тиофенола (рис. 2). Величина смещения поверхностных гидроксильных групп изменяется в той же последовательности, что и величина энергии специфического взаимодействия⁴⁹. Для гомологических рядов сероорганических соединений наблюдается линейная зависимость величин $\Delta\omega_{\text{OH}}$ от потенциалов ионизации. На основании полученных спектральных⁹⁷⁻⁹⁹ и энергетических характеристик⁴⁹ адсорбции сделан вывод, что сероорганические соединения по способности к образованию водородных связей с поверхностными гидроксильными группами располагаются в ряд: сульфиды > меркаптаны > дисульфиды > тиофены.

Следует отметить, что сероорганические соединения при образовании водородных связей с поверхностными гидроксильными группами являются более слабыми донорами, чем кислородсодержащие соединения аналогичного строения. Наблюдаемую на опыте более низкую способ-

ность сероорганических соединений к образованию водородных связей с гидроксильными группами поверхности следует рассматривать, как и при образовании водородных связей с протонодонорными растворителями^{100, 101}, с точки зрения различий электронного строения атомов серы и кислорода.

Изучение ИК-спектров сульфидов, дисульфидов, меркаптанов и тиофенов, адсорбированных на окиси алюминия^{96, 102-106}, а также на смешанных окислах (Al_2O_3 , NiO , MoO_3)^{95, 106-108}, показывает, что, наряду с физической адсорбцией сероорганических соединений за счет образования координационных связей с электронененасыщенными центрами поверхности через атом серы, возможны также и поверхностные реакции.

В^{97, 105} показано, что сероорганические соединения, адсорбированные на окиси алюминия, взаимодействуют с гидроксильными группами поверхности посредством образования водородной связи. Изменения частоты полосы поглощения групп OH ($\Delta\nu_{\text{OH}}$, cm^{-1}) при адсорбции на поверхности кремнезема и окиси алюминия приведены ниже:

Соединение	Тиофан	Диметил-сульфид	Диметил-дисульфид	Тиофенол	Тиофен
SiO_2^{49}	415	369	215	200	116
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{86}$	180	130	120	130	100

Величины смещения полосы поглощения структурных гидроксильных групп, наблюдаемые при адсорбции алифатических и циклических сульфидов, дисульфидов и алифатических меркаптанов на окиси алюминия, меньше, чем в случае адсорбции на кремнеземе. Следует отметить, что величина смещения $\Delta\nu_{\text{Al}-\text{OH}}$ в меньшей степени зависит от состояния атома серы в молекуле. Видно, что при переходе от тиофана к тиофену при взаимодействии с поверхностью кремнезема величина смещения уменьшается \sim в 3,6 раз, а при адсорбции окисью алюминия — только в 1,8 раз, что может быть связано, как и при адсорбции эфиров⁹¹, с амфотерным характером окиси алюминия. Однако, в отличие от адсорбции на чистом кремнеземе, в этом случае наблюдается образование поверхностных соединений, содержащих группы CH_2 и CH_3 (полосы поглощения 2890, 2950, 2988 cm^{-1}).

Аналогичные изменения спектра в области 2700—3200 cm^{-1} наблюдались при взаимодействии тиофена с поверхностью никеля⁹⁵, монтмориллонита⁷⁶, молибдата кобальта, сульфидов, молибдена и герmania^{107, 108} и цеолита типа HY^{109} , NaX , CaX^{110} , NaY , CaY , $\text{CuNaY}^{111, 112}$.

В спектрах адсорбированных сульфидов, меркаптанов, дисульфидов и тиофенов на окислах алюминия^{102-106, 112, 113}, молибдена, марганца, ванадия и хрома^{114, 115} уже при 20°С появляются полосы поглощения в области 1290—1600 cm^{-1} с максимумами при 1290, 1470, 1495, 1600 cm^{-1} . Считается, что появление указанных полос поглощения связано с образованием на поверхности тиокарбонатных и тиокарбоксилатных группировок^{93, 116, 117} и группировок с окисленным атомом серы¹¹⁸ (таблица). Полосы поглощения при 1290, 1495, 1600 cm^{-1} сохраняются в спектре при высоких температурах десорбции (400—500°С), что свидетельствует о термической прочности образующихся поверхностных соединений.

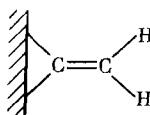
Разрушение поверхностных структур хемосорбированных сероорганических соединений сопровождается выделением сероводорода и ненасыщенных углеводородов. Так, при увеличении температуры десорбции тиофена, адсорбированного на ультрамарине¹¹⁹, наблюдается появление в спектре новой полосы поглощения 2630 cm^{-1} (при 100°С), расщепление этой полосы на две (2500 и 2650 cm^{-1}) и появление полосы поглоще-

Структуры, образующиеся при адсорбции диметилсульфида на окислах металлов (Si, Al, Mo, Cr, Mn, V)¹¹⁴

№ № п.п.	Структура	Температура образования, °C	Температура разложения, °C
(I)	$[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_{\text{адс}}$	20	100—150
(II)	$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{C}(\text{O})=\text{O} \right]_{\text{адс}}^-$	20	450
(III)	$[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_{\text{адс}}$	20	150—200
(IV)	$[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2]_{\text{адс}}$	20	150—200
(V)	$[\text{CH}_3\text{SO}_3]_{\text{адс}}^-$	20—150	450
(VI)	$[\text{HCOO}]_{\text{адс}}^-$	20—250	450
(VII)	$(\text{SO}_4)^{2-}$	150	400—500

ния 2690 см^{-1} (при 200°C), характерной для адсорбированного сероводорода (2679 см^{-1}). Все три полосы поглощения исчезают при 300°C . Аналогичные полосы поглощения наблюдались в¹⁰⁸ при десорбции тиофена, воды и водорода, адсорбированных на MoS_2 и GeS . По мнению авторов^{108, 119}, полосы поглощения в области $2500—2700 \text{ см}^{-1}$ характеризуют колебание связей S—H поверхностных соединений. Появлением полос поглощения при 2850 , 2960 , 3045 см^{-1} объясняется образование бутена-1 или бутена-2.

Присутствие в спектре полос поглощения при 3050 , 3140 и 3150 см^{-1} приписывается поверхностным группам $\text{HC}\equiv\text{CH}$ или структурам



В^{114, 115} показано, что на окислах молибдена, марганца, ванадия и хрома при наличии поверхностного кислорода наблюдается окисление диметилсульфида. Об этом свидетельствует появление в спектре (рис. 3) полос поглощения при 1045 , 1145 , 1320 см^{-1} , характеризующих валентные колебания группы SO адсорбированных диметилсульфоксида¹²⁰ и диметилсульфона¹²¹ (структуры (III), (IV)). Увеличение температуры адсорбции (до 150°C) сопровождается образованием поверхностных структур (V), (VII) с более окисленным состоянием атома серы. Об этом свидетельствует появление в спектре полос поглощения при 1045 , 1145 и 1275 см^{-1} , характерных для колебания связей S—O сульфитов, сульфатов и сульфонатов¹²² (структура (VII)). Появление в спектре адсорбированного на окиси хрома диметилсульфида при 250°C полос поглощения при 1360 и 1380 см^{-1} , устойчивых до $450—500^\circ \text{C}$, объясняется образованием на поверхности формиат-иона (структура (VI)).

Образование тиокарбоксилатных, тиокарбонатных группировок и группировок с окисленным атомом серы происходит также при адсорбции серусодержащих соединений окисью алюминия, цеолитами NaY , CaY , NaCaY и CuNaY ^{110—112, 123, 124}. В случае адсорбции тиофена цеолитами с обменными катионами переходных элементов образуются комплексные соединения¹¹⁰. Увеличение разложения молекул, содержащих серу, отмечается при обмене одновалентного катиона на двухвалентный. В^{109, 123} показано, что на механизме адсорбции большое влияние оказы-

вает и протонная кислотность цеолитов. Так, на цеолите HY^{109, 123}, в отличие от цеолита NaY, тиофен претерпевает химические превращения с разрывом связей C—S и образованием поверхностных соединений, содержащих S—H-связи (2380 см^{-1}), ненасыщенные (3100 см^{-1}) и насыщенные связи C—H (2800 — 3000 см^{-1}). Эти данные представляют интерес для понимания механизма процессов гидродесульфурирования сероорганических соединений на катализаторах.

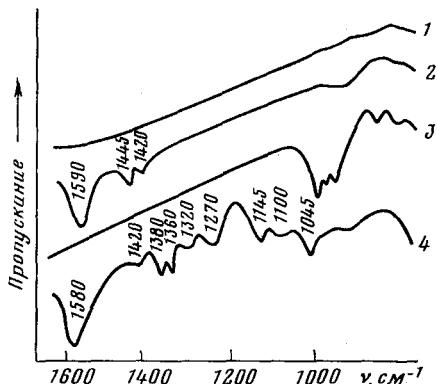


Рис. 3. ИК-спектры поглощения окиси хрома. Тренировка в вакууме при 250°C (1); адсорбция диметилсульфида при 250°C (2); тренировка в кислороде при 250°C (3); адсорбция диметалсульфида при 250°C и образец, тренированный в кислороде (4)

В последние годы с помощью адсорбционных и спектральных методов^{91, 125, 126} показана существенная роль примесных центров при адсорбции кремнеземами. Эти результаты интересны для понимания механизма адсорбции, поскольку промышленные марки кремнеземных адсорбентов содержат примеси окислов алюминия, железа и других окислов. Влияние примесей окислов алюминия, бора, кадмия, титана и железа на взаимодействие сероорганических соединений с кремнеземом исследовано в^{98, 127, 128}. Установлено, что сероорганические соединения взаимодействуют по механизму водородной связи с сианольными гидроксильными группами и OH-группами, связанными с примесными атомами металлов. Кроме того, наличие примесных центров приводит к хемосорбции и к образованию поверхностных комплексов и разложению части серосодержащих соединений.

Для анализа заряженных форм адсорбированных молекул типа ионов карбония перспективно применение метода УФ-спектроскопии^{129, 130}. В¹³¹ изучены УФ-спектры тиофена, тиофана, тиофенола, бензо-тиофена, 2- и 3-метилбензотиофенов, 2-метил-2,3-дигидробензотиофена, адсорбированных на окиси алюминия и алюмосиликате. При адсорбции этих молекул на окиси алюминия не происходит образования заряженных форм вплоть до 300°C . Они образуются при адсорбции на алюмосиликате начиная со 100°C .

V. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

В последнее время для исследования механизма адсорбции начинают все шире применять методы квантовой химии^{132—134}. При этом обычными полуэмпирическими квантовохимическими методами рассчитываются модели, включающие адсорбированную молекулу и атомы поверхности адсорбента (кластер).

Используя простой метод Хюккеля, авторы¹³⁵ использовали взаимодействие сероорганических соединений с поверхностью переходных металлов. При расчете моделей адсорбции учитывалась возможность об-

разования поверхностных структур без диссоциации молекул, а также образование сульфидных слоев в соответствии со схемами:



где R — углеводородный радикал, M — металл.

Показано, что стабильность связи S—M уменьшается с возрастанием электроотрицательности металла. При взаимодействии сероорганических соединений с металлами установлено ослабление связи C—S и усиление прилегающей связи C—C. Достаточно большое уменьшение заселенности связи C—S указывает на возможность диссоциации молекул при адсорбции. Расчет энергии реакции по схеме (2) указал на возможность более легкой диссоциации тиофенола, гексаметиленсульфида и винилмеркаптана.

В ¹³⁶ расширенным методом Хюккеля проведен расчет гидроксилсодержащих адсорбционных комплексов, моделирующих взаимодействие тиофена и диметилсульфида с поверхностью окислов. Изменение свойств гидроксильной группы на поверхности различных окислов моделировалось путем задания определенного заряда на гидроксильной группе. В ¹³⁷ методом ППДП/2 показано, что величина заряда на протоне коррелирует с кислотными свойствами гидроксильных групп. Расчетные данные ¹³⁶ указывают на лучшее соответствие с экспериментальными данными ^{49, 96, 97} моделей, включающих незаряженные гидроксильные группы.

Большая стабилизация и сильное изменение заряда на атоме серы в комплексе тиофена и диметилсульфида с положительно заряженной гидроксильной группой объясняется образованием связей с переносом заряда с атома серы на гидроксильную группу. В модельных комплексах диметилсульфида с гидроксильной группой наблюдается большое ослабление связи O—H, чем в комплексах с тиофеном. Эти результаты расчета находятся в соответствии с большим смещением полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп при 3750 см^{-1} ^{96, 97} и большей энергией специфического взаимодействия при адсорбции на кремнеземе диметилсульфида (соответственно 360 см^{-1} и $3,2 \text{ ккал/моль}$), чем тиофена (120 см^{-1} и $2,3 \text{ ккал/моль}$). Из результатов расчета следует, что энергетически предпочтительнее взаимодействие сероорганических соединений с двумя гидроксильными группами. Это свидетельствует о том, что наиболее выгодной является плоская ориентация молекул на поверхности кремнеземов.

* * *

Таким образом, адсорбционно-хроматографические методы перспективны в процессах разделения сероорганических соединений природного происхождения без изменения их структуры, а также для разработки новых способов их глубокой дифференциации на группы (сульфиды, дисульфиды, меркаптаны, тиофены) и по структурным признакам внутри гомологических рядов.

Для решения этих актуальных задач химии сероорганических соединений нефти необходимы сведения о механизме взаимодействия сероорганических соединений с адсорбентами различной химической природы, что позволит найти новые модифицирующие добавки к неоргани-

ческим сорбентам с целью увеличения их эффективности в процессах разделения и будет способствовать расширению областей практического использования нефтяных сероорганических соединений в народном хозяйстве.

Как следует из обзора, ценную информацию для понимания характера взаимодействия дает применение для исследования адсорбции термодинамических и спектральных методов в сочетании с квантовохимическими расчетами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Минаев, М. А. Лурье, Б. Н. Матвеев, В. Г. Липович, И. В. Калечиц, Каталитические превращения углеводородов, Изд. Иркутского университета, Иркутск, 1976, стр. 3.
2. С. А. Гиллер, в сб. Изучение и использование гетероатомных компонентов сернистых нефти, «Зиннатне», Рига, 1976, стр. 6.
3. Г. Д. Гальперн, Успехи химии, 45, 1395 (1976).
4. G. D. Galpern, Int. J. Sulfur. Chem., B6, 115 (1971).
5. Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, Н. К. Ляпина, В. Г. Беньковский, Н. И. Антипов, В. И. Болдин, П. С. Власов, А. К. Иванов, В. В. Буланцев, В. А. Михайлов, Авт. свид. СССР № 397514, 1973; Бюлл. изобр., 1973, № 37.
6. Ю. Е. Никитин, Н. Л. Егуткин, Ю. И. Муринов, Н. К. Ляпина, Авт. свид. СССР № 466182, 1974; Бюлл. изобр., 1975, № 13.
7. Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, А. М. Розен, Н. З. Минеева, А. А. Гаврилова, А. Г. Карташцева, А. П. Капина, Н. Л. Егуткин, в сб. Химия и физикохимия мономеров, Изд-во Башкирского филиала АН СССР, Уфа, 1975, стр. 141.
8. Я. И. Яшин, А. В. Киселев, Газоадсорбционная хроматография, «Наука», М., 1967.
9. Н. Н. Авгуть, А. В. Киселев, Д. П. Понкус, Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, «Химия», М., 1975.
10. Межфазовая граница газ — твердое тело, ред. Э. Флид, «Мир», 1970.
11. В. Н. Зрелов, Г. И. Кичкин, Хроматография в нефтяной и нефтехимической промышленности, Гос. научн.-техн. изд-во нефт. и горнотопливн. литер., М., 1963.
12. Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов, Изд-во «Фан», Ташкент, 1970.
13. Н. В. Кельцев, Основы адсорбционной техники, «Химия», М., 1976.
14. Э. А. Арипов, Д. А. Усманова, Ю. А. Эльтеков, в сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, «Наука», Л., 1971, стр. 128.
15. W. Friedrich, B. Karl-Heinz, Chem. Techn., 26, 707 (1974).
16. Е. И. Шербина, В. А. Якубович, Л. И. Михальская, Нефтехимия, 47, 151 (1977).
17. B. Karl-Heinz, W. Friedrich, Z. Chem., 14, 344 (1974).
18. В. Т. Быков, Г. Н. Василенко, Г. А. Крижаненко, В. Н. Телешева, В. Т. Герасимов, Органические соединения серы, т. 1, «Зиннатне», Рига, 1976, стр. 107.
19. Г. А. Румянцева, Н. Н. Грязев, М. Н. Рахлевская, Там же, стр. 114.
20. D. Haresnape, F. A. Fidler, R. A. Lowry, Ind. Eng. Chem., 41, 2691 (1949).
21. H. Prinzler, R. Ochler, Chem. Techn., 15, 31 (1963).
22. И. У. Нуманов, И. М. Насыров, Гетероатомные компоненты нефти таджикской депрессии, «Дониш», Душанбе, 1973, стр. 22.
23. Д. К. Жестков, Г. Д. Гальперн, в сб. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, «Наука», М., 1969, стр. 28.
24. Е. Н. Карапула, Химия сульфидов, «Наука», М., 1970.
25. Е. И. Скрипник, К. П. Сорокина, В. И. Долганов, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 6, «Химия», М., 1964, стр. 48.
26. И. А. Рубинштейн, Ю. А. Марков, С. Э. Крейн, Нефтехимия, 13, 280 (1973).
27. Ю. А. Марков, И. А. Рубинштейн, Е. А. Попова, С. Э. Крейн, в сб. Органические соединения серы, т. 1, «Зиннатне», Рига, 1976, стр. 195.
28. Р. Д. Оболенцев, Н. К. Ляпина, Г. В. Галеева, В. Н. Газеева, Нефтехимия, 10, 110 (1970).
29. Р. Д. Оболенцев, Б. В. Айвазов, С. В. Нетупская, ДАН СССР, 106, 283 (1956).
30. Р. Д. Оболенцев, Б. В. Айвазов, К. В. Титова, в сб. Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Изд-во Башкирского филиала АН СССР, Уфа, 1960, стр. 211.
31. П. И. Санин, Е. А. Дьячкова, Н. И. Комиссарова, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 2, Изд-во АН СССР, М., 1959, 125.

32. Г. Д. Гальперн, В. Н. Каичева, А. С. Некрасова, в сб. Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 3. Изд-во Башкирского филиала АН СССР, Уфа, 1960, стр. 219.
33. Исследование процессов адсорбционной и катализитической очистки нефтепродуктов в присутствии пористых тел, Изд-во Саратовского ун-та, 1965, вып. 1.
34. Л. М. Белавинская, Б. М. Гихт, Н. Н. Грязев, К. А. Дмитриева, В. Б. Перфилова, Н. М. Шубина, В. К. Щиткова, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 8, «Высшая школа», М., 1968, стр. 370.
35. Н. Н. Грязев, М. Н. Рахлевская, Ж. физ. химии, 41, 622 (1967).
36. Н. Н. Грязев, Г. Г. Сидоренко, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 7, «Химия», 1964, стр. 205.
37. Б. М. Гихт, Н. Н. Грязев, В. Я. Каракина, И. В. Ларционов, С. М. Мякушина, В. П. Перфилова, С. И. Орлов, В. К. Щитков, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 7, «Химия», 1964, стр. 200.
38. Н. Н. Грязев, В. Б. Перфилова, М. Н. Рахлевская, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 9, «Высшая школа», М., 1972, стр. 415.
39. K. Wehner, G. Seidel, Chem. Techn., 15, 276 (1963).
40. W. L. Orr, Anal. Chem., 38, 1558 (1966).
41. М. А. Марданов, Ж. И. Гасанова, А. Я. Исаев, Э. В. Григорян, Тр. ин-та нефтехимических процессов АН АзССР, 1977, вып. 8, стр. 304.
42. И. Н. Дияров, Н. Л. Соловьева, Н. П. Васильева, в сб. Химическая технология переработки нефти и газа, вып. 4, Казань, 1976, стр. 28.
43. K. Kessel, H. Deringer, P. Radusch. Пат. ФРГ 1470588 (1976); РЖХим., 1977, 17П1179.
44. Н. Йомити, И. Макото, Мэйдэн дзихо, 1976, № 130, 8; РЖХим., 1977, 15И757.
45. R. Ikawa, Рюсан то когё, Sulphuric Acid and Ind., 30, 10 (1977).
46. Г. Е. Самойленко, З. В. Воронцова, в сб. Металлургия и коксохимия, Респ. межв. науч.-техн. сб., 1974, вып. 37, стр. 39.
47. M. Zdražil, Coll. Czech. Chem. Commun., 42, 1484 (1977).
48. H. E. Lumpkin, B. H. Jonson, Anal. Chem., 26, 1719 (1954).
49. В. И. Лыгин, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Нефтехимия, 15, 474 (1975).
50. W. J. Jones, R. A. Ross, J. Chem. Soc., A, 1787 (1968).
51. W. J. Jones, R. A. Ross, Там же, A, 1021 (1967).
52. R. W. Glass, R. A. Ross, J. Phys., Chem., 77, 2571 (1973).
53. J. L. Jezl, A. P. Stuart, Ind. Eng. Chem., 50, 943 (1958).
54. А. А. Рождественская, Б. Б. Кроль, Л. Г. Жердева, Н. Н. Кучерявая, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 8, «Высшая школа», 1968, стр. 348.
55. М. А. Парфенова, Н. К. Ляпина, Е. С. Бродский, Т. С. Никитина, Нефтехимия, 17, 156 (1977).
56. В. Т. Чагунава, Э. Р. Дзнеладзе, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтепродуктах, т. 5, Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 113.
57. Ю. А. Эльтеков, Л. И. Пигузова, В. Н. Новикова, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 7, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 173.
58. Л. И. Михальская, В. А. Якубович, в сб. Химия и химическая технология, вып. 9, «Вышэйш. школа», Минск, 1975, стр. 64.
59. Г. А. Шаркин, М. Л. Данциг, Г. А. Данциг, В. Н. Меньшов, В. И. Якерсон, Л. П. Фоминский, Э. В. Горожанин, Г. П. Черкасов, З. М. Мосолова, Авт. свид. СССР № 527201 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 33.
60. И. М. Старшов, Г. Я. Рованова, Р. Г. Галеева, Р. Г. Шарафутдинов, Нефтепереработка и нефтехимия, науч.-техн. сб., 1975, № 5, 34.
61. W. Bruning, A. Bruning, An. Assoc. brasili. quim., 28, 61 (1972); РЖХим., 1978, 1Г226.
62. Т. И. Аллилуева, Канд. дисс., Башкирский гос. ун-т, Уфа, 1969.
63. Р. Д. Оболенцев, Т. И. Аллилуева, С. С. Криволапов, Л. Г. Гапич, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 7, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 243.
64. С. Л. Гусинская, О. А. Бейко, Нефтехимия, 16, 602 (1976).
65. О. А. Бейко, Там же, 16, 596 (1976).
66. В. П. Якимова, Гигиена и санитария, 1977, № 5, 55.
67. Е. Н. Карапурова, в сб. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, «Наука», М., 1969, стр. 76.
68. В. И. Дронов, В. А. Снегоцкая, Л. П. Иванова, Д. П. Ворончихина, Н. Н. Баникова, в сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 9, «Высшая школа», М., 1972, стр. 218.
69. E. B. Miller, Пат. США 2784804 (1957); С. А., 51, 8413 (1957).
70. А. В. Киселев, В. Н. Семенова, Ю. А. Эльтеков, Кинетика и катализ, 3, 937 (1962).

71. Ю. А. Эльтеков, В. Н. Семенова, в сб. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 6, «Химия», М., 1964, стр. 243.
72. А. Е. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Вестник МГУ, 1958, № 3, стр. 197.
73. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, ДАН СССР, 147, 131 (1962).
74. В. И. Ерофеев, В. В. Аи, Тезисы докл. XIV научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 200.
75. Я. Д. Зельвенский И. Г. Саршивили, Ж. прикл. химии, 29, 833 (1956).
76. R. Cloos, D. Varde Poel, J. P. Camerlynck, Nature, Phys. Sci., 243, 54 (1973).
77. W. Stober, Kolloid. Z.—Z. Polym., 145, 17 (1956).
78. A. B. Burg, Organic Sulphuric Compounds, ed. N. Kharasch, Pergamon Press, L., 1961, p. 30.
79. R. W. Glass, R. A. Ross, J. Phys. Chem., 77, 2576 (1973).
80. A. J. de Rosset, C. G. Finstrom, C. J. Adams, J. Catalysis, 1, 235 (1962).
81. F. Wolf, K. H. Bergk, Chem. Techn., 26, 361 (1974).
82. E. Wolf, W. Höse, H. Fürtig, Chem. Techn., 27, 362 (1973).
83. F. Wolf, J. Junge, K. Pilchowski, Z. Chem., 15, 75 (1975).
84. Л. И. Михальская, В. А. Якубович, в сб. Химия и химическая технология, вып. № 10, «Вышэйш. школа», Минск, 1976, стр. 69.
85. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, В. Н. Новикова, Нефтехимия, 5, 136 (1965).
86. Э. А. Арипов, А. В. Киселев, Д. А. Усманова, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 36, 742 (1974).
87. F. Wolf, W. Höse, H. Fürtig, Chem. Techn., 27, 541 (1975).
88. С. С. Дьяконов, А. В. Киселев, Н. М. Кузьменко, В. И. Лыгин, Ж. физ. химии, 49, 3173 (1975).
89. Д. Домбровский, С. С. Дьяконов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Кинетика и катализ, 19, 1067 (1978).
90. С. А. Левина, И. Ф. Бондарев, Л. С. Иващенко, Коллоидн. ж., 33, 858 (1971).
91. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ, «Наука», М., 1972.
92. В. В. Платонов, Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов, в сб. Успехи фотоники, Изд-во Ленинградского университета, Л., 1971, № 2, стр. 92.
93. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, «Мир», М., 1969.
94. E. M. Eyring, M. E. Wadsworth, Mining Eng., 5, 531 (1956).
95. G. Blyholder, D. O. Wozen, J. Phys. Chem., 66, 1288 (1962).
96. А. Д. Улендеева, Канд. дисс., Башкирский филиал АН СССР, Ин-т химии, Уфа, 1978.
97. В. И. Лыгин, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Ж. физ. химии, 50, 2032 (1976).
98. А. Д. Улендеева, Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия, Изд-во Башкирского филиала АН СССР, Уфа, 1973, стр. 25.
99. А. Д. Улендеева, В. И. Лыгин, Н. К. Ляпина, М. И. Зибаева, в сб. Химия и физика нефти и нефтехимический синтез, Изд-во Башкирского филиала АН СССР, Уфа, 1976, стр. 141.
100. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Успехи химии, 42, 39 (1973).
101. В. К. Погорелый, Там же, 46, 602 (1977).
102. В. И. Лыгин, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Тезисы докл. XIV научной сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 321.
103. Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе (тезисы докл. IV Всесоюзн. школы-семинара), Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1976, стр. 14.
104. Г. Ш. Талипов, У. Б. Хакимов, А. М. Ганиев, Г. М. Гильдингерш, М. Н. Мансурова, Там же, стр. 13.
105. У. Б. Хакимов, Г. Ш. Талипов, Ю. М. Щекочихин, А. С. Султанов, Кинетика и катализ, 17, 155 (1976).
106. А. С. Sultanov, U. B. Khakimov, G. Sh. Talipov, J. M. Schechochichin, React. Kinet. Catal. Letters, 2, 243 (1975).
107. D. E. Nicolson, Anal. Chem., 34, 340 (1962).
108. P. Ratnasamy, J. J. Fripiat, Trans. Faraday Soc., 66, 2897 (1970).
109. В. И. Лыгин, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Хо Ши Тхоанг, Ж. физ. химии, 42, 289 (1968).
110. А. А. Вольцов, В. И. Лыгин, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Кинетика и катализ, 20, 253 (1979); 20, 978, 1979.
111. А. А. Вольцов, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе (тезисы докл. V Всесоюзной школы-семинара), Иркутск, 1978, стр. 29.
112. A. V. Deo, I. G. Dalla Lana, H. W. Habgood, J. Catalysis, 21, 270 (1971).
113. J. C. Lavallee, J. Travert, D. Laroche, O. Saur, Compt. rend., C285, 385 (1977).
114. Е. М. Давыдова, Автореф. канд. дисс., Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1974.

115. Е. М. Давыдова, Ю. М. Щекочихин, В. А. Машкина, Кинетика и катализ, 11, 1615 (1970).
116. R. A. Nyquist, W. J. Potts, Spectrochim. Acta, 17, 679 (1961).
117. R. A. Nyquist, W. J. Potts, Там же, 15, 514 (1959).
118. P. A. Miller, C. H. Wilkins, Anal. Chem., 24, 1253 (1952).
119. P. Ratnasamy, Curr. Sci. (India), 41, 118 (1972).
120. T. Cairng, J. Eglington, D. T. Gibson, Spectrochim. Acta, 20, 31 (1964).
121. W. R. Feaihel, J. E. Katon, Там же, 20, 1099 (1964).
122. G. Lundel, A. Murr, Naturforsch., 21a, 1640 (1966).
123. B. A. Deangelis, G. Appierto, J. Colloid Interface Sci., 53, 14 (1975).
124. H. Forster, M. Schuldt, Там же, 52, 380 (1975).
125. А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин, Кинетика и катализ, 11, 500 (1970).
126. В. М. Кирютенко, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, К. Л. Щепалин, Там же, 15, 1584 (1974).
127. В. И. Лыгин, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Ж. физ. химии, 50, 2657 (1976).
128. В. И. Лыгин, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Нефтехимический синтез и технический прогресс (тезисы докл.), Уфа, 1976, стр. 45.
129. Г. Н. Асмолов, О. В. Крылов, в сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 16, «Наука», М., 1975, стр. 78.
130. Х. Димитров, Н. А. Зубарева, В. И. Лыгин, Н. Топалова, Кинетика и катализ, 18, 1501 (1977).
131. В. И. Лыгин, Э. А. Карабанов, Н. А. Зубарева, М. В. Вагабов, Г. Г. Ахметова, А. Ш. Рамазанов, Вестник МГУ, Химия, 1978, 604.
132. H. Dunken, V. I. Lygin, Quantenchemie der Adsorption an Festkörperoberflächen, Verl. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.
133. А. П. Зейф, в сб. Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников. «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, 1975, стр. 9.
134. В. И. Лыгин, В. А. Серегина, Вестник МГУ, Химия, 1976, 515.
135. R. Stodolski, J. Petkow, H. H. Dunken, Wiss. Ztsch. Friedrich-Schiller Univ., Jena, Math-Nat. R., 1971, N. 1, S. 89.
136. В. И. Лыгин, А. Д. Улендеева, В. П. Беньковский, Н. К. Ляпина, ДАН СССР, 233, 420 (1977).
137. И. А. Лыгина, В. И. Лыгин, Там же, 231, 137 (1976).

Башкирский филиал АН СССР,
Институт химии, Уфа

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет