

УДК 66.071.6.081+66.074.3+544.353+544.18

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДИЭТАНОЛАМИНОМ (КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

© 2016 г. Т. Р. Просочкина, А. П. Никитина, Е. А. Кантор

Уфимский государственный нефтяной технический университет

E-mail: agidel@ufanet.ru

Поступила в редакцию 20.01.2016 г.

Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействий, лежащих в основе абсорбционного процесса извлечения сероводорода из газовых потоков диэтанолламином. Показано, что в газовой фазе происходит безбарьерное образование молекулярных комплексов, в водной фазе возможно формирование как молекулярного, так и ионного комплексов. Выявлено, что использование континуальной модели учета растворителя ИРСМ не позволяет адекватно воспроизвести значение теплового эффекта реакции. Предложен перспективный метод описания абсорбционного процесса извлечения сероводорода алканолнами с применением супермолекулярного подхода с использованием дискретной модели учета растворителя, позволяющего учесть межмолекулярные взаимодействия в системе “Диэтанолламин– $H_2S$ – $H_2O$ ” и установить структурные и энергетические параметры образующихся ассоциатов и механизм процесса.

**Ключевые слова:** газохимия, промышленные газы, очистка, примеси, сорбция, компьютерное моделирование, квантово-химический расчет, межмолекулярные взаимодействия, комплексы, ассоциаты.

DOI: 10.7868/S0028242116040134

Газовые углеводородные потоки часто содержат различные примеси – сероводород, углекислый газ, сероуглерод, сернистый газ, меркаптаны, серооксид углерода COS, цианистый водород, оксиды азота и др. [1–3]. Доминирующий кислый компонент, вызывающим коррозию оборудования, – сероводород [1, 2].

Переработка таких газов предусматривает, как правило, различные варианты сорбционной очистки [1, 3]. Преимущества хемосорбционного процесса – возможность осуществления абсорбции при низких величинах парциального давления извлекаемого компонента, высокая селективность процесса и достижение достаточно глубокой степени очистки [4]; недостатки – высокие затраты тепла на регенерацию абсорбентов, коррозия оборудования и аппаратуры, побочные реакции с другими примесями [1, 3].

Наиболее широко при очистке газов от кислых компонентов применяют алканолламины, поскольку присутствие в молекуле ОН-группы увеличивает растворимость абсорбентов в воде и уменьшает давление насыщенных паров, а аминогруппа обеспечивает сорбцию кислых компонентов [5]. Диэтанолламин (ДЭА) используют в качестве абсорбента при очистке от кислых примесей при концентрации водного раствора 1.9–2.9 моль/л (20–30 мас. %) [6].

Известно, что в системе “алканолламин– $H_2S$ – $H_2O$ ” алканолламин  $R_3N$  вступает в реакцию с сероводородом, мгновенно образуя водорастворимую соль –  $[R_3NH]^+[HS]^-$  [1, 5]. На первый взгляд, механизм этой реакции очевиден: согласно методу валентных связей, алканолламин за счет неподеленной пары электронов атома N образует донорно-акцепторную связь с ближайшим к нему атомом H молекулы сероводорода. Однако надо учитывать, что ДЭА взаимодействует с  $H_2S$  в водной фазе; в результате взаимодействия молекул ДЭА и  $H_2S$  с водой возможно образование гидратных комплексов, характеризующихся различным составом и степенью устойчивости [7]. Кроме того, реакция протолиза ДЭА может протекать различными путями – путем передачи  $H^+$  от молекулы  $H_2S$  молекуле  $H_2O$ , а затем от молекулы  $H_2O$  молекуле ДЭА, либо может быть осуществлен переход  $H^+$  напрямую от молекулы  $H_2S$  к молекуле ДЭА, но только в окружении молекул  $H_2O$ , создающих “среду” для возможности такого переноса. По большому счету, механизм процесса передачи протона в водной среде в системе “алканолламин– $H_2S$ – $H_2O$ ” сегодня остается нераскрытым.

В то же время дискуссионным является также вопрос создания математических моделей абсорбции, в основе которых лежит описание вод-

ного раствора алканоламина как идеального, что противоречит высоким концентрациям этого раствора. Кроме того, исследователи при моделировании нередко используют неравновесные ионные реакции для определения параметров системы “алканоламин– $\text{H}_2\text{S}$ – $\text{H}_2\text{O}$ ” [8]. Так, авторами [8] успешно применен неионогенный подход к моделированию процесса абсорбции в системах “алканоламин– $\text{H}_2\text{S}$ – $\text{H}_2\text{O}$ ” и “алканоламин– $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ ”, основывающийся на предположении, что продуктами взаимодействия являются тримолекулярные комплексы  $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{Am} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2 \cdot \text{Am} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (где Am — амин). Основанием для такого допущения, по мнению авторов [8], является то, что все электролиты указанных систем являются чрезвычайно слабыми.

В этой связи можно утверждать, что механизм взаимодействий, лежащих в основе процесса абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  алканоламинами, изучен недостаточно и во многом носит предположительный характер, особенно с позиции описания структуры надмолекулярных ассоциатов, формирующихся на различных стадиях такого взаимодействия. При моделировании нефтехимических процессов в последние годы все более значительное распространение получают современные подходы, основанные на применении молекулярно-динамических и квантово-химических методов [9]. Метод, основанный на компьютерном моделировании с применением квантово-химических подходов, позволяет воспроизвести практически все стадии межмолекулярных взаимодействий, в том числе и не регистрируемые экспериментально, выявить их механизм и энергетические параметры [10, 11].

Нами предложен подход к описанию взаимодействия ДЭА с  $\text{H}_2\text{S}$  в водной среде с позиции микросольватации, когда энергетические параметры определяются для систем взаимодействующих комплексов (или кластеров), а сама реакция моделируется в водных кластерах.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компьютерное моделирование индивидуальных молекул и комплексов было проведено в программе FIREFLY [12] с использованием квантово-химического ограниченного метода Хартри–Фока (RHF). Для того, чтобы осуществить учет эффектов электронной корреляции, выполнены расчеты, в которых применена теория функционала электронной плотности DFT (гибридный функционал B3LYP – трехпараметрический функционал Беке [13] с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра [14]) и теория возмущения Меллера–Плессе второго порядка MP2 [15]. Для моделирования использован валентно-расщепленный базисный набор 6-31G(d,p), включающий поля-

ризационные функции  $p$  для атомов Н и  $d$  – для других атомов.

При применении континуальной модели учета растворителя ИРСМ [16] растворитель смоделирован как непрерывная среда. Молекула растворенного вещества “помещалась” в полость внутри поляризуемого континуума, представляющего собой растворитель.

Учет эффектов растворителя в случае применения дискретной модели произведен с использованием супермолекулярного подхода: молекулы растворителя (обычно ближайшее окружение растворенной молекулы) и растворенного вещества введены в расчет как единая молекулярная система.

При моделировании гидратных комплексов ДЭА  $\cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{H}_2\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  сначала из оптимальных структур изолированных молекул сформированы димеры – комплексы состава ДЭА  $\cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Оптимальная ориентация молекул в димерах определена следующим образом: одна молекула приближалась к другой с разных направлений и под разными углами. На этом этапе была получена информация о наиболее выгодных конфигурациях димеров (для них характерны минимальные значения энергии). Введение последующих молекул растворителя в структуру комплексов выполнено с применением ранее рассчитанных конфигураций димеров ДЭА  $\cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$  – новая молекула растворителя помещалась в те места, которые соответствовали структурам более устойчивых димеров, полученным на предыдущем этапе.

Далее была проведена полная оптимизация полученных комплексов без фиксирования каких-либо параметров. Так, рассчитаны комплексы состава ДЭА  $\cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{H}_2\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  – тримеры, тетрамеры и т. д. и найдены структуры, для которых характерна максимальная по абсолютной величине энергия взаимодействия  $E_{\text{вз1}}$ , соответствующая наиболее устойчивым состояниям – глобальным минимумам при фиксированном значении  $n$  (количестве молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в комплексе). Таким образом, для каждой приемлемой конфигурации комплексов ДЭА  $\cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{H}_2\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  выявлено наиболее выгодное расположение молекул в них и рассчитана энергия взаимодействия  $E_{\text{вз1}}$  молекулы растворенного вещества с водой.

Значение энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ)  $E_{\text{вз1}}$  в комплексах  $\text{X} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{X} = \text{ДЭА}$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ) с учетом всех возможных ММВ “растворитель–растворенное вещество” и “растворитель–растворитель” рассчитывается по формуле (1):

$$E_{\text{вз1}} = E(\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n) - (E(\text{X}) + n \cdot E(\text{H}_2\text{O})), \quad (1)$$

где  $E(\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n)$  – значение полной энергии комплекса, включающего  $n$  молекул воды и одну мо-

лекулу растворенного вещества;  $E(X)$  – величина полной энергии молекулы растворенного вещества;  $E(\text{H}_2\text{O})$  – значение полной энергии молекулы воды;  $n$  – количество молекул воды.

Значение энергии ММВ  $E_{\text{вз}2}$ , при котором учитываются только взаимодействия “растворитель–растворитель”, рассчитывается по формуле (2):

$$E_{\text{вз}2} = E_2 - nE(\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

где  $E_2$  – значение полной энергии комплекса, включающего  $n$  молекул воды при равновесной геометрии, определенной для комплекса  $X(\text{H}_2\text{O})_n$ .

Величина энергии ММВ  $\Delta E_{\text{вз}}$ , когда учитываются ММВ “растворенное вещество–растворитель”, но не учитываются ММВ “растворитель–растворитель” рассчитывается по формуле (3):

$$\Delta E_{\text{вз}} = E_{\text{вз}1} - E_{\text{вз}2} = E(X(\text{H}_2\text{O})_n) - E(X) - E_2. \quad (3)$$

Количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , окружающих молекулу ДЭА и  $\text{H}_2\text{S}$ , которое необходимо учитывать при моделировании с использованием супермолекулярного подхода, определено по величине  $\Delta E_{\text{вз}}$ . Это такое минимальное количество  $n$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в составе комплекса ДЭА ·  $(\text{H}_2\text{O})_n$  или  $\text{H}_2\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , при котором структура характеризуется наибольшим абсолютным значением  $\Delta E_{\text{вз}}$ . Введение последующих молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в комплекс практически не изменяет величину  $\Delta E_{\text{вз}}$ ; эти молекулы растворителя взаимодействуют только между собой и, в первом приближении, энергией их взаимодействия с молекулой растворенного компонента можно пренебречь.

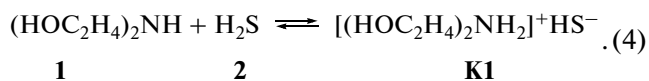
Моделирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействия между комплексами выполнено в рамках супермолекулярного подхода (дискретная модель учета растворителя) методом RHF/3-21G, уточнение энергии стационарных точек проведено методом B3LYP/6-31G(d,p). Все

глобальные минимумы идентифицированы решением колебательной задачи (все силовые постоянные в диагональной матрице Гессе имеют только положительные собственные значения). Проверка максимумов на ППЭ осуществлена решением колебательной задачи на соответствие переходному состоянию (ПС) (в диагональной матрице Гессе только одна силовая постоянная имеет отрицательное собственное значение).

Процедура сканирования осуществлена по координате, соответствующей межатомному расстоянию  $r$  (N...H) между атомами N аммиака и ближайшим к нему атому H молекулы сероводорода с шагом 0.5 Å (в области стационарных точек проведено уточнение значений с шагом 0.1 Å) в интервале изменения расстояний от 20.0 до 0.5 Å. Расчеты выполнены для условий промышленного процесса абсорбции –  $T = 313 \text{ K}$  (40°C),  $P = 1 \text{ атм}$ . Расхождение реальных и теоретических частот колебаний устранено путем введения поправочного множителя для квантово-химических методов, которые равны 0.8992 (RHF/6-31G(d,p)) и 0.9614 (B3LYP/6-31G(d,p)) [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Считается [2, 8], что в основе абсорбционной очистки газовых потоков с использованием ДЭА лежит реакция передачи протона второго порядка – равновесная реакция (4) между молекулами **1** и **2** с образованием продукта – ионной соли **K1**:



Логично предположить, что реакция имеет сложный характер и может протекать через образование промежуточных комплексов **K1–K3** (5):



В результате моделирования нами установлено, что в газовой фазе комплексы **K1** и **K3** не образуются (рис. 1). Реакция останавливается на этапе формирования молекулярного комплекса **K2** при  $r$  (N...H) = 2.3 Å с энергией взаимодействия  $E_{\text{вз}} = (-28.1) - (-14.1)$  кДж/моль (табл. 1),

что не соответствует экспериментальной величине теплового эффекта реакции  $\Delta_p = -39.0$  кДж/моль [1] для водной среды.

Учет влияния среды (растворителя – воды) на взаимодействие между молекулами **1** и **2** выпол-

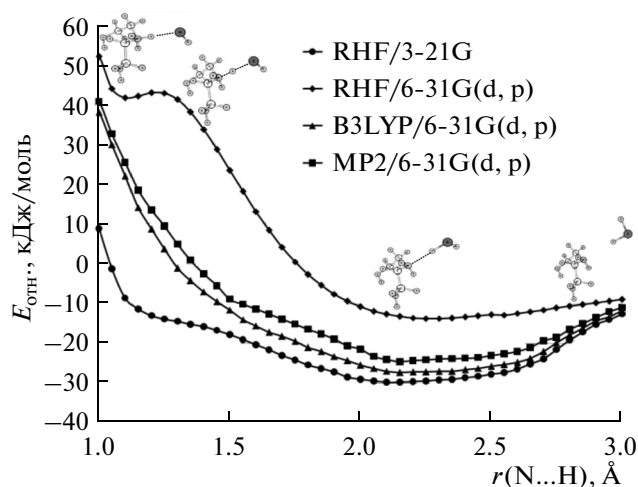


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействия молекул **1** и **2** в газовой фазе.

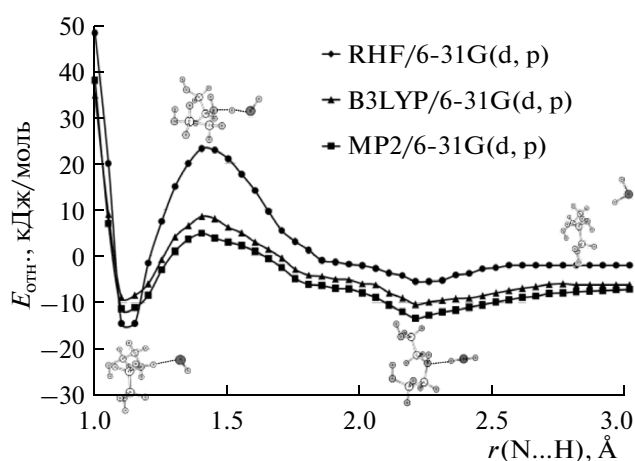


Рис. 2. ППЭ взаимодействия ДЭА с  $\text{H}_2\text{S}$  в водной фазе (континуальная модель учета растворителя IPCM).

нен с применением метода IPCM [16] в рамках континуальной модели (рис. 2).

Анализ состояния системы “ДЭА– $\text{H}_2\text{S}$ – $\text{H}_2\text{O}$ ” в водной фазе показывает наличие двух минимумов на ППЭ, соответствующих образованию молекулярного ( $r(\text{N}\dots\text{H}) = 2.2 \text{ \AA}$  с энергией взаимодействия  $E_{\text{вз}} = -13.4$  (MP2/6-31G(d,p)) –  $(-5.5)$  (RHF/6-31G(d,p)) кДж/моль) и ионного ( $r(\text{N}\dots\text{H}) = 1.1 \text{ \AA}$  с энергией взаимодействия  $E'_{\text{вз}} = -14.5$  (RHF/6-31G(d,p)) –  $(-9.0)$  (B3LYP/6-31G(d,p)) кДж/моль) комплексов (табл. 2).

Н-комплекс является переходным состоянием ( $r(\text{N}\dots\text{H}) = 1.40 \text{ \AA}$ ); в водной фазе энергия активации абсорбции  $E_{\text{а абс}}$  составляет 18.3 (MP2/6-31G(d,p)) – 28.7 (RHF/6-31G(d,p)) кДж/моль, а высота барьера десорбции  $E_{\text{а дес}}$  – 16.3 (MP2/6-31G(d,p)) – 37.7 (RHF/6-31G(d,p)) кДж/моль (табл. 3). Тепловой эффект реакции равен  $\Delta_p = -9.0$  (B3LYP/6-31G(d,p)) –  $(-14.5)$  (RHF/6-31G(d,p)) кДж/моль, что значительно отличается от экспериментального значения  $\Delta_p = -39.0$  кДж/моль.

Известно, что ММВ во многом определяют структуру жидкой фазы: в результате действия направленных ММВ расположение молекул становится более упорядоченным, возникают определенным образом связанные и достаточно устойчивые молекулярные группы, ассоциаты и комплексы, которые отличаются друг от друга как числом молекул,

так и видом ассоциации [19, 20]. Водные растворы характеризуются высокой вероятностью протекания реакций с переносом протона [21], причем молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  часто способствуют стабилизации образующихся комплексов. Поэтому при квантово-химическом изучении механизмов процессов, протекающих в водной фазе, моделируются гидраты, имеющие структуру  $\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n$ , где молекулы воды учитываются в явном виде [10, 22, 23]. Поэтому представляется важным проанализировать структуру комплексов ДЭА ·  $(\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{H}_2\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  и динамику их взаимодействия в водной фазе.

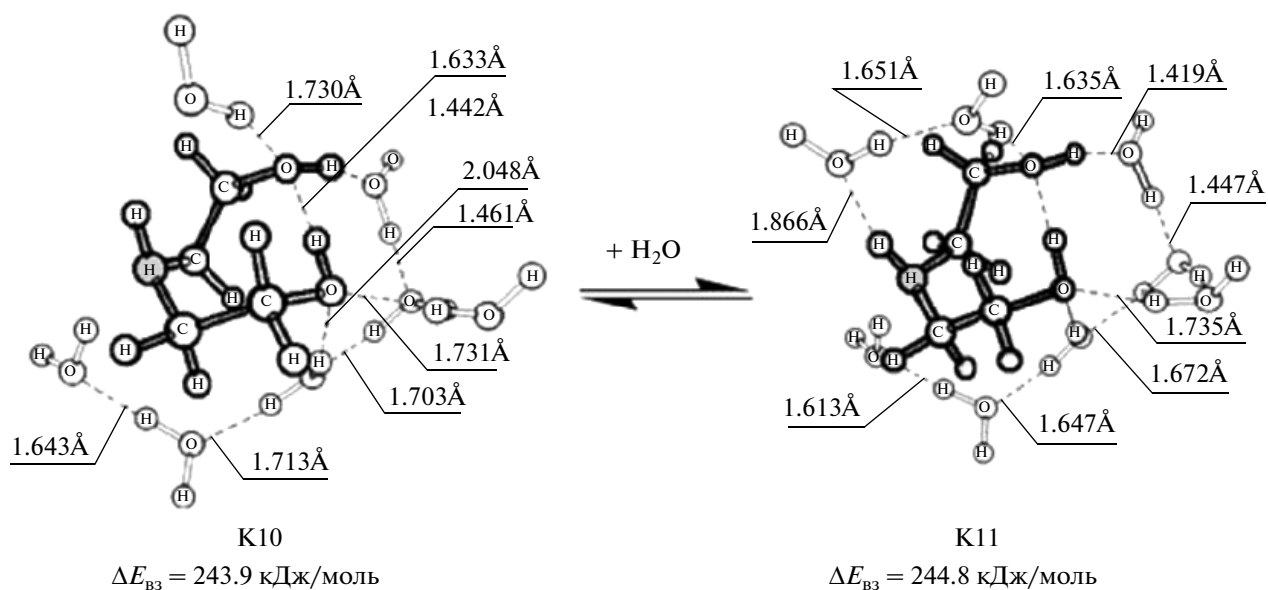
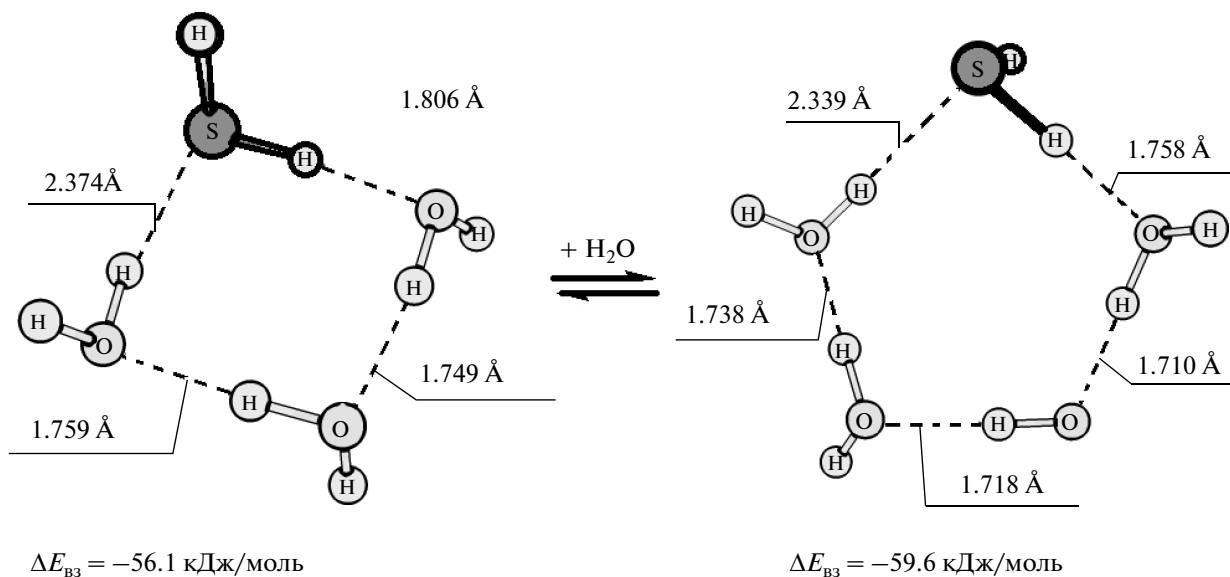
Для определения количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , окружающих молекулы ДЭА и  $\text{H}_2\text{S}$ , которое необходимо явно учитывать при моделировании с использованием супермолекулярного подхода, выполнен расчет молекул **1** и **2** в окружении  $n$  молекул растворителя (дискретная модель, B3LYP/6-31G(d,p)) и определены структурные и энергетические параметры наиболее стабильных молекулярных комплексов ДЭА ·  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-10$ ) (**K4–K13**) и  $\text{H}_2\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-6$ ) (**K14–K19**). Обнаружено, что в исследуемых комплексах **K4–K13** возможно образование структур, отличающихся по стабильности на 4.0–38.0 кДж/моль, с различным расположением молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . При введении молекул воды в комплекс энергия ММВ  $E_{\text{вз}}$  возрастает по абсолютному значению. Более стабильные ком-

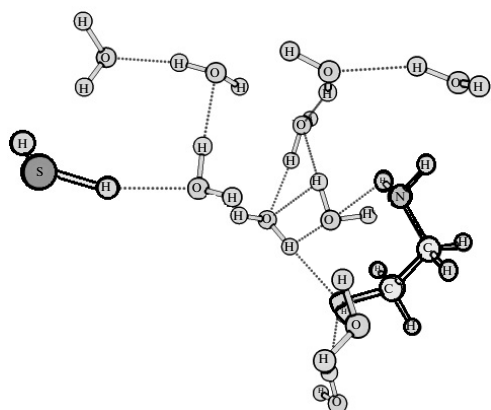
Таблица 1. Значения энергии взаимодействия  $E_{\text{вз}}$ , кДж/моль и теплового эффекта реакции  $\Delta_p$ , кДж/моль для комплекса K1

Структура \ Метод	$E_{\text{вз}}$				$\Delta_p$ эксп.
	RHF/3-21G	RHF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)	
K1	-28.1	-14.1	-27.8	-25.1	-39.0

**Таблица 2.** Энергетические параметры, кДж/моль взаимодействия ДЭА с  $\text{H}_2\text{S}$  в водной фазе (континуальная модель IPCM)

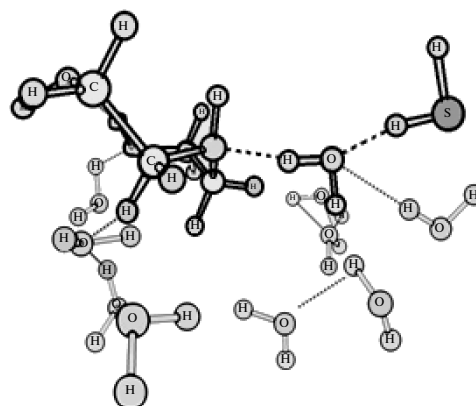
Метод расчета	$E_{\text{вз}}$	$E'_{\text{вз}}$	$E_{\text{абс}}$	$E_{\text{дес}}$	$\Delta_p$
RHF/6-31G(d,p)	-5.5	-14.5	28.7	37.7	-14.5
B3LYP/6-31G(d,p)	-10.5	-9.0	19.0	17.5	-9.0
MP2/6-31G(d,p)	-13.4	-11.4	18.3	16.3	-11.4

**Рис. 3.** Молекулярные комплексы **K10** и **K11** (дискретная модель учета растворителя, B3LYP/6-31G(d,p)).**Рис. 4.** Молекулярные комплексы **K16** и **K17** (дискретная модель учета растворителя, B3LYP/6-31G(d,p)).



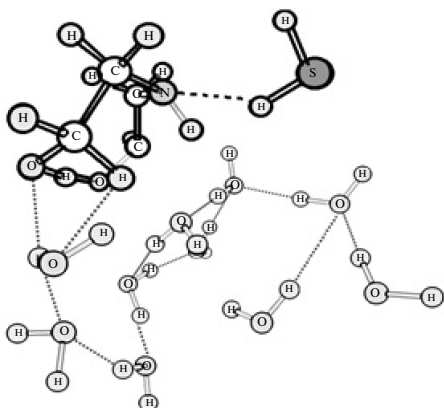
K20

Молекулярный комплекс  
(ДЭА · H<sub>2</sub>O · H<sub>2</sub>S) · (H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>  
(гидраторазделенная пара),  $r(\text{N}\dots\text{H}) = 9.0\text{\AA}$



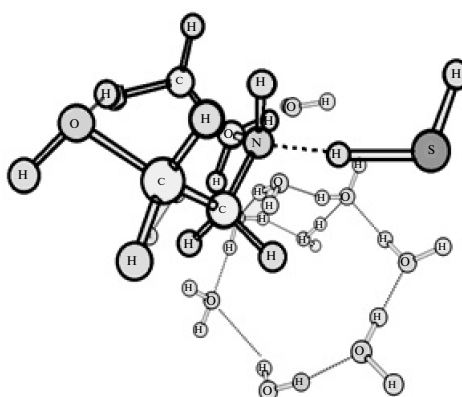
K21

Молекулярный комплекс  
(ДЭА · H<sub>2</sub>O · H<sub>2</sub>S) · (H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>  
(гидраторазделенная пара),  $r(\text{N}\dots\text{H}) = 3.9\text{\AA}$



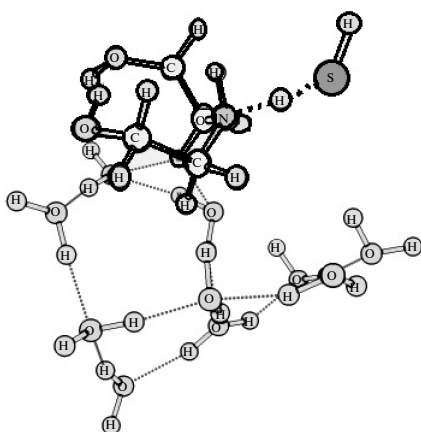
K22

Переходное состояние  
между структурами  
K21 и K23,  $r(\text{N}\dots\text{H}) = 1.6\text{\AA}$



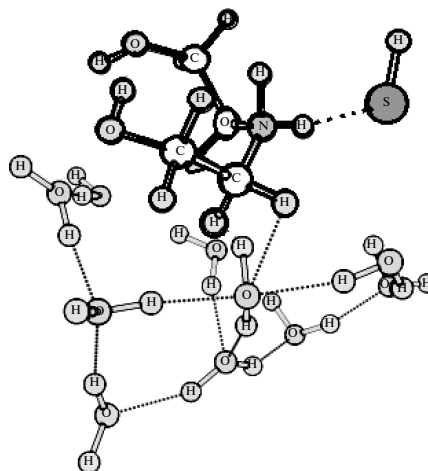
K23

Молекулярный комплекс  
ДЭА · H<sub>2</sub>S · (H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>  
(контактная пара),  $r(\text{N}\dots\text{H}) = 2.5\text{\AA}$



K24

Переходное состояние  
между структурами  
K23 и K25,  $r(\text{N}\dots\text{H}) = 1.6\text{\AA}$



K25

Ионный комплекс  
ДЭАН<sup>+</sup> · HS<sup>-</sup> · (H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>  
(контактная пара),  $r(\text{N}\dots\text{H}) = 1.1\text{\AA}$

Рис. 5. Структуры супермолекулы ДЭА · H<sub>2</sub>S · (H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>, формирующиеся на ППЭ взаимодействия комплексов ДЭА · (H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> и H<sub>2</sub>S · (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.

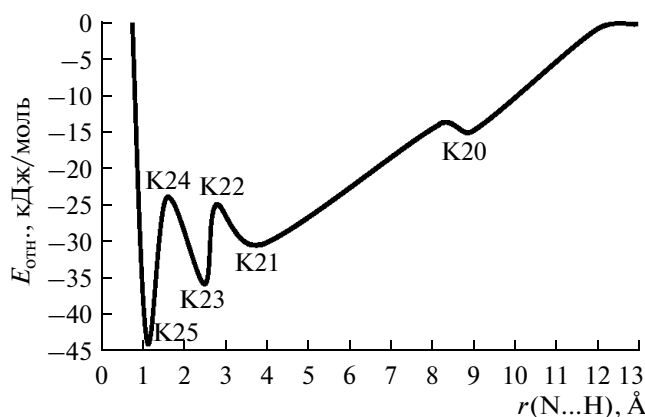


Рис. 6. ППЭ взаимодействия комплексов ДЭА ·  $(H_2O)_7$  и  $H_2S \cdot (H_2O)_3$ .

плексы ДЭА ·  $(H_2O)_n$  характеризуются наибольшим взаимодействием между молекулами  $H_2O$  за счет водородных связей.

В результате расчета найдено, что количество молекул  $H_2O$ , окружающих молекулу алканолamina **1**, которое необходимо явно учитывать при моделировании взаимодействия ДЭА и  $H_2S$  с использованием супермолекулярного подхода, может включать семь или восемь молекул  $H_2O$  (разница в  $\Delta E_{вз}$  молекулярных комплексов **K10** и **K11** равна 4.2 кДж/моль, что сопоставимо со значением ошибки расчета) (рис. 3).

Моделирование комплексов  $H_2S \cdot (H_2O)_n$  ( $n = 1-6$ ) (**K14-K19**) показывает, что величина  $\Delta E_{вз}$  увеличивается по абсолютной величине при возрастании количества молекул воды  $n$  от 1 до 3 (табл. 3). Структуры с  $n = 3$  и 4 (рис. 4) характеризуются практически одинаковым значением  $\Delta E_{вз}$ . При дальнейшем возрастании количества молекул  $H_2O$  происходит снижение значения  $\Delta E_{вз}$ . Таким образом, при моделировании взаимодействия ДЭА и  $H_2S$  с использованием супермолекулярного подхода достаточно учитывать три молекулы  $H_2O$ , окружающие молекулу **2**.

Моделирование ППЭ взаимодействия между комплексами ДЭА ·  $(H_2O)_7$  и  $H_2S \cdot (H_2O)_3$  выполненное в рамках дискретной модели показывает, что в системе “ДЭА– $H_2S$ – $H_2O$ ” возможно образование молекулярных (**K20**, **K21**, **K23**) и ионного (**K25**) комплексов (рис. 5). В случае реализации этого механизма, молекулы  $H_2O$  являются непосредственными участниками взаимодействия.

Молекулярный комплекс **K20** формируется безбарьерно при сближении комплексов ДЭА ·  $(H_2O)_7$  и  $H_2S \cdot (H_2O)_3$  (рис. 6). Дальнейшее сканирование ППЭ по расстоянию  $r(N...H)$  фиксирует образование комплекса **K21**, термодинамически более устойчивого по сравнению со структурой **K20**.

Формирование молекулярного комплекса **K23** сопровождается преодолением энергетического барьера 5.5 кДж/моль. Самым устойчивым на ППЭ является ионный комплекс **K25**, образующийся из комплекса **K23**. Энергия активации процесса превращения комплекса **K23** в комплекс **K25** составляет 10.9 кДж/моль. Лимитирующей стадией абсорбции является стадия образования ионного комплекса **K25**, причем его стабильность выше по сравнению с молекулярными комплексами (рис. 6).

Таким образом, выявлено, что активационный барьер взаимодействия сероводорода с абсорбентом ДЭА в водной фазе невелик и составляет 10.9 кДж/моль, тогда как обратная реакция затруднена, что соответствует известным фактам о процессе абсорбции. Рассчитанное значение теплового эффекта реакции составляет  $\Delta_p = -43.3$  кДж/моль, что близко к приведенному в справочной литературе [1] значению теплоты абсорбции  $\Delta_p = -39.0$  кДж/моль. Согласно результатам расчета, взаимодействие ДЭА с  $H_2S$  в водной среде является термодинамически контролируемым процессом (рис. 6).

Проведенное квантово-химическое моделирование взаимодействий, лежащих в основе процесса поглощения сероводорода ДЭА, показывает, что в газовой фазе происходит безбарьерное образование молекулярных комплексов, а процесс воспроизводится как экзотермический. В водной фазе формируются как молекулярные, так и ионные комплексы. Использование непрерывной модели учета растворителя ИРСМ не позволяет адекватно воспроизвести значение теплового эффекта реакции. По-видимому, это обуславливается пренебрежением эффектов специфической сольватации при моделировании водной фазы. Перспективным методом для описания абсорбционного процесса извлечения сероводорода алканолaminaми является применение супермолекулярного подхода с использованием дискретной модели учета растворителя, позволяющего учесть межмолекулярные взаимодействия в системе “ДЭА– $H_2S$ – $H_2O$ ”. В результате становится возможным исследовать структурные и энергетические параметры образующихся ассоциатов ДЭА ·  $H_2S \cdot (H_2O)_{10}$  и механизм процесса. Согласно результатам расчета, взаимодействие ДЭА с  $H_2S$  в водной среде является термодинамически контролируемым процессом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурин В.И., Кисленко Н.Н., Сурков Ю.В. Технология переработки природного газа и конденсата. М.: Недра, 2002.
2. Аджиев А.Ю., Пуртов П.А. Подготовка и переработка попутного нефтяного газа в России. Ч. 1; ОАО “Научно-исследовательский и проектный

- институт по переработке газа” (ОАО “НИПИгаз-переработка”). Краснодар: ЭДВИ, 2014.
3. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В. Очистка технологических газов. М.: Химия, 1977.
  4. Справочник современных процессов переработки газов. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1984. № 4. С.65.
  5. Алхазов Т.Г., Амиргулян Н.С. Сернистые соединения природных газов и нефтей. М.: Недра, 1989.
  6. Борщенко Л.И. Подготовка газа и конденсата к транспорту. М.: Недра, 1987.
  7. Kohl L., Nielsen R. // Gulf Professional Publishing. 1997. № 5. P. 900.
  8. De Medeiros J.L., Barbosa L.C., De Queiroz O., Araujo F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 9203.
  9. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 5nd Ed, by John Wiley and Sons, Inc. 2004. V. 7. P. 91.
  10. Просочкина Т.Р., Артемьева Е.Л., Кантор Е.А. // Журн. общ. хим. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 13.
  11. Токарь М.С., Артемьева Е.Л., Просочкина Т.Р., Кантор Е.А. // Башкирский химический журнал. 2003. Т. 10. № 1. С. 81.
  12. Granovsky Alex A. PC GAMESS. / Firefly version 7.1.F. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
  13. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
  14. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
  15. Möller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. 1934. V. 46. № 7. P. 618.
  16. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 16098.
  17. Scott A.P., Radom L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 41. P. 16502.
  18. Chang Hong Gang // Tian rangigongye. Natur. Gas Ind. 1995. V. 15. № 6. P. 61.
  19. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы. 1956.
  20. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989.
  21. Lii J.H., Ma B., Allinger N.L. // J. Chem. 1999. V. 20. P. 1593.
  22. Li S., Tao F., Gu R. // Chem. Phys. Lett. 2006. № 417. P. 434.
  23. Конюхов С.С., Московский А.А., Фирсов Д.А., Немухин А.В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 4.