

5. Kuduyurov L. V., Ponomarev A. V. K zadache diagnostiki tsilindroporshnevoy gruppy dizeley putevykh mashin v protsesse ekspluatatsii [On the problem of diagnosis of diesel engine cylinder group track machines in operation]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Fiziko-matematicheskie nauki* [Bulletin of the Samara State Technical University. Series. Physics and Mathematics], 2004, no. 30, p. 166–169.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕДИАТОРОВ

Кудрявцев Даниил Александрович
студент

Астраханский государственный технический университет
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16

Шинкарь Елена Владимировна
доктор химических наук, профессор

Астраханский государственный технический университет
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16

Берберова Надежда Титовна
доктор химических наук, профессор

Астраханский государственный технический университет
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16
E-mail: littleboot@bk.ru

Исследования посвящены разработке энергосберегающего способа получения циклических тиолов на основе циклоалкенов и сероводорода в присутствии электромедиаторов. H_2S входит в состав природного и попутного нефтяного газа, газового конденсата, является побочным продуктом некоторых технологических процессов. Производство элементарной серы по методу Клауса, необходимое для утилизации H_2S , обладает рядом существенных недостатков и является малорентабельным. Технология процесса постоянно совершенствуется, но его экономическая эффективность низка ввиду незначительной стоимости серы на мировом рынке. В связи с вышесказанным перспективно вовлекать сероводород H_2S в роли тиолирующего агента в синтез практически полезных сераорганических веществ. Медиаторы различной природы предложено использовать для активации H_2S до нестабильного катион-радикала, способного к фрагментации с отрывом протона. По сравнению с прямым способом электрохимической активации H_2S достигнуто значительное снижение энергозатрат на проведение электросинтеза циклоалкантиолов, широко применяемых в промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

Ключевые слова: сероводород, циклоалкены, органическая электрохимия, электромедиаторы, синтез, циклоалкантиолы, активация, регенерация, механизм реакции

THE ENERGY SAVING METHOD OF CYCLIC THIOLS PREPARATION WITH THE USE OF MEDIATORS

Kudryavtsev Daniil A.

Student

Astrakhan State Technical University

16 Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russian Federation

Shinkar Yelena V.

D.Sc. in Chemistry, Professor

Astrakhan State Technical University

16 Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russian Federation

Berberova Nadezhda T.

D.Sc. in Chemistry, Professor

Astrakhan State Technical University

16 Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russian Federation

E-mail: littleboot@bk.ru

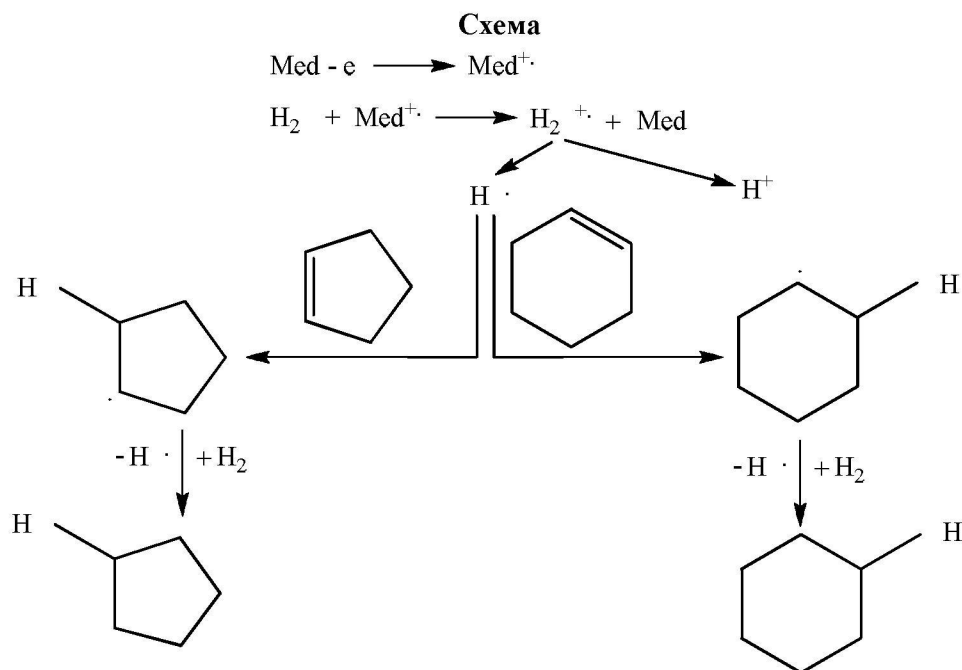
This research is devoted to the development of energy-saving method of cyclic thiols synthesis using cycloalkenes and hydrogen sulfide in the presence of electromediators. H₂S is a component of natural and associated gas, gas condensate and also it is a by-product of different technological processes. Production of elemental sulfur by the Claus-process which is required for utilization of H₂S has a number of drawbacks, and by the way, it is extremely marginal. The technology of this process is constantly improving, but its economic efficiency is low due to low cost of sulfur. The mediators of variable nature were offered to use for activation of the H₂S. So, it is really promising to involve H₂S as a thiolating agent in the synthesis of useful sulfur compounds. It is important to note, that energy consumption decrease on cycloalkanethiols (which are widely used in different branches of technology and agriculture) electrosynthesis was attained as compared to the direct method of electrochemical activation of the H₂S.

Keywords: hydrogen sulfide, cycloalkenes, organic electrochemistry, electromediators, synthesis, cycloalkanethiols, activation, regeneration, mechanism of reaction

На настоящий момент нерациональное использование углеводородного сырья является одной из основных проблем нефтепереработки и нефтехимии в РФ, что приводит к снижению экономической эффективности предприятий и ухудшению экологической ситуации. В последние годы наметилась тенденция к целенаправленному использованию высокосернистого сырья. Как правило, H₂S, содержащийся в нефти и газовом конденсате месторождений РФ, окисляют до элементарной серы по методу Клауса [2]. Целью исследования явилось создание нового способа получения циклоалкантиолов с участием H₂S. В качестве субстратов использованы циклопентен и циклогексен, которые окисляются при потенциале >2,3 В, что позволяет проводить реакцию H₂S (1,6 В) с их молекулярной формой.

Ранее исследования показали целесообразность применения окислительной активации H₂S на Pt-аноде для тиолирования олефинов [1]. В реакциях H₂S с циклоалкенами для активации реагента рассмотрены электромедиаторы: (n-C₄H₉)₄N⁺Br⁻-Med₁; (C₆H₅)₄N⁺Cl⁻-Med₂; (C₆H₅)₃N-Med₃; (n-CH₃-C₆H₄)₃N - Med₄, позволившие снизить значение потенциала электролиза на 0,5-0,8В. Каталитиче-

ские токи подтверждали методом ЦВА по снижению обратимости процесса окисления Med₁–Med₄ в присутствии H₂S. В реакциях H₂S с циклоалкенами по механизму Ad_R в присутствии Med₁–Med₄ получены циклоалкантиолы (схема).



Природа медиаторов Med₁–Med₄ значительно влияет на выход продуктов тиолирования циклических субстратов (рис.).

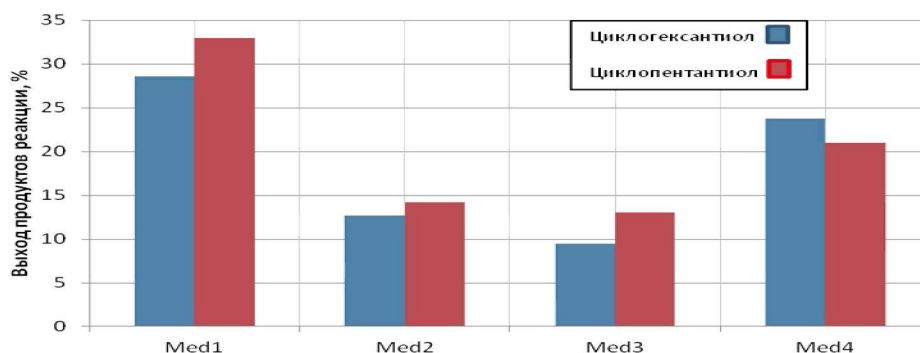


Рис. Выход продуктов реакции H₂S с циклоалкенами в присутствии электромедиаторов

Наиболее эффективным оказался Med₁. Трифениламин и соответствующая соль реагируют с H₂S по механизму S_R с образованием продуктов тиоамещения в ароматическом кольце медиатора, что способствует снижению выхода циклоалкантиолов и степени регенерации Med₃, Med₂. В случае применения Med₄ в электросинтезе циклоалкантиолов степень регенерации медиатора была максимальной.

Таким образом, в работе продемонстрирована целесообразность использования медиаторов в реакциях H₂S с циклоалкенами. Разработанный метод синтеза

циклоалкантиолов реализуется при комнатной температуре, отличается высокой экологичностью и может быть применен на предприятиях, перерабатывающих высокосернистое сырье.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-03-00967).

Список литературы

1. Берберова Н. Т. Катион-радикал сероводорода и органические реакции с его участием / Н. Т. Берберова, Е. В. Шинкарь // Известия Российской Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 7. – С. 1182–1188.
2. Грунвальд В. Р. Технология газовой серы / В. Р. Грунвальд. – Москва : Химия, 1992. – 222 с.

References

1. Berberova N. T., Shinkar Ye. V. Kation-radikal serovodoroda i organicheskie reaktsii s ego uchastiem [Cation radical of hydrogen sulfide and organic reaction involving its]. *Izvestiya Rossiyskoy Akademii nauk. Seriya khimicheskaya* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Chemical Series], 2000, no. 7, pp.1182–1188.
2. Grunvald V. R. *Tekhnologiya gazovoy sery* [Technology of gas sulfur], Moscow, Khimiya Publ., 1992. 222 p.

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ МОДЕЛЬНОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА

Кузьмин Владимир Вячеславович,
студент

Астраханский государственный технический университет
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16

Джувалякова Наталья Сергеевна
студент

Астраханский государственный технический университет
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16

Смолянинов Иван Владимирович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Астраханский государственный технический университет
414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 16
E-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

В работе изучен процесс жидкостной экстракции серосодержащих соединений различного строения N-метилпирролидоном с использованием модельной смеси гептан – изооктан. Обнаружено, что максимальная степень извлечения наблюдается для ароматических сернистых соединений. Наличие воды в селективном растворителе позволяет увеличить выход рафината при достаточно высокой степени извлечения соединений серы.