

## НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ПЕРЕРАБОТКЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРОВОДОРОДА

*Седики Дарья Берузовна*

студент

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

*Швецова Анастасия Владимировна*

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: d\_hansen@bk.ru

В работе рассмотрен новый подход к проблеме переработки насыщенных углеводородов и сероводорода, содержащихся в нефти и газовом конденсате. Применяемые в настоящее время методы синтеза алкан- и циклоалкантиолов являются труднодоступными и дорогостоящими. Для инициирования гомолиза связи С–Н в насыщенных углеводородах используют жёсткие условия: температуру выше 650 К или в диапазоне 170–220 К, ультрафиолетовое облучение, химические агенты (комплексы галогенидов металлов Al, Co(II), Ni(II) или алкилхлоридов). Современный подход к синтезу производных насыщенных углеводородов в мягких условиях базируется на применении суперкислот Льюиса и Бренстеда или редокс-катализаторов на основе металлокомплексов. Предлагаемый в данной работе метод получения практически полезных циклических и алифатических тиолов основан на электрохимической окислительной активации сероводорода при комнатной температуре и атмосферном давлении. Реакция тиолирования алканов и циклоалканов с участием сероводорода протекает по радикальному механизму. Выход основных (тиолов) и вторичных (сульфидов, дисульфидов) продуктов реакции зависит от строения исходного углеводорода – размера цикла, природы и положения заместителей.

**Ключевые слова:** сероводород, алканы, циклоалканы, активация, электросинтез, электрохимическое окисление, алкантиолы, циклоалкантиолы, элементная сера

## A NEW DIRECTION IN PROCESSING SATURATED HYDROCARBONS AND HYDROGEN SULFIDE

***Sediki Darya B.***

Student  
Astrakhan State Technical University  
16 Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russian Federation

***Shvetsova Anastasiya V.***

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: d\_hansen@bk.ru

A new approach to the problem of processing of the saturated hydrocarbons and hydrogen sulfide that is contained in oil and gas condensate is considered in this article. At the present time the methods of synthesis of alkane- and cycloalkanes applied difficult and expensive. The hard conditions: temperature above 650 K and in the range 170–220 K, ultraviolet irradiation, chemical agents (complexes of halogenated of metals of Al, Co(II), Ni(II) or alkylchlorides) are used for initiation of homolysis of C–H bond in the saturated hydrocarbons. The modern way to synthesis of the derivative saturated hydrocarbons in soft conditions is based on application of Lewis and Brensted superacids or redox and catalysts from metal's complexes. The method of synthesis of practically useful cyclic and aliphatic thiols, which we are offered in this work, is based on the electrochemical oxidizing activation of the hydrogen sulfide at room temperature and atmospheric pressure. The reaction of thiolation of alkanes and cycloalkanes with participation the hydrogen sulfide flows on a radical mechanism. The exit of basic (thiols) and secondary (sulfides, disulfides) reaction products depend on the structure of original hydrocarbons – size of cycle, nature and position of substitute.

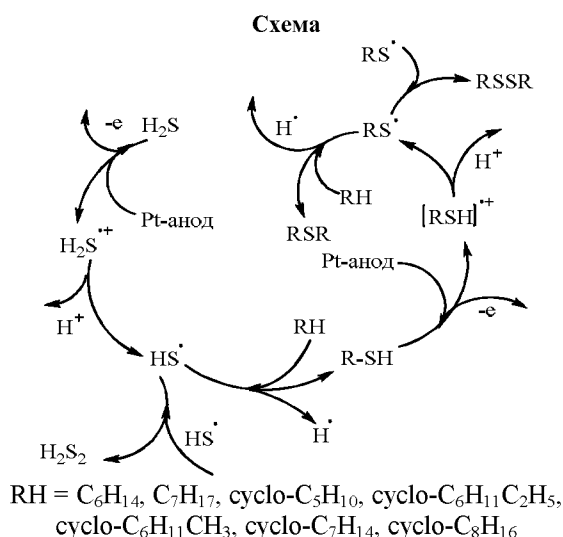
**Keywords:** hydrogen sulfide, alkanes, cycloalkanes, activation, electrosynthesis, electrichemical oxidation, alkanethiols, cycloalkanethiols, element sulphur

В последнее время насыщенные углеводороды линейного и циклического строения являются крупнейшим источником сырья для химической промышленности. Содержание в нефти циклоалканов составляет 25–75 %, они присутствуют во всех фракциях в отличие от алканов. Количество насыщенных углеводородов линейного строения C<sub>5</sub>–C<sub>+</sub> колеблется от 10 до 70 % и зависит от типа нефти.

Алканы и циклоалканы характеризуются большой прочностью связей С–Н и С–С, обладают высоким потенциалом ионизации (9,08–10,24эВ) и низкой склонностью к электрохимическому окислению. Несмотря на инертность алканов и циклоалканов возможно проводить их функционализацию (алкилирование, галогенирование, алкоксилирование) путём активации в их молекулах связи С–Н [1, 3]. Однако примеры вовлечения сероводорода, содержание которого в различных нефтях и газовом конденсате варьируется от 5 до 30%, в реакции тиолирования насыщенных углеводородов на настоящий момент не известны.

Ранее нами были разработаны препаративно удобные методы SH-функционализации непредельных и ароматических соединений в присутствии активированного  $H_2S$  в  $CH_3CN$  ( $CH_2Cl_2$ ) при 25 °С [2].

В настоящей работе рассмотрен принципиально новый способ получения алкан- и циклоалкантиолов на основе парафинов (нафтенов) и  $H_2S$ , который подвергают предварительному электрохимическому окислению до нестабильного катион-радикала (схема). При увеличении продолжительности реакции возможно получение соответствующих сульфидов и дисульфидов.



К достоинству предлагаемого метода следует отнести и синтез элементарной серы через стадии образования сульфидов  $H_2S_n$  ( $n=1-8$ ) линейного строения, которые способны замыкаться в цикл  $S_8$ . В отличие от высокотемпературного процесса Клауса, основанного на сжигании  $H_2S$  в токе воздуха при 900–1100 К, в рассматриваемых условиях удаётся получать серу при комнатной температуре без примесей токсичного диоксида серы.

Таким образом, в рамках настоящих исследований разработано новое направление в переработке насыщенных углеводородов линейного и циклического строения. Предлагаемый способ позволяет удешевить классические пути синтеза алифатических и циклических тиолов и является примером метода «зеленой» химии, что достаточно важно для решения экологических проблем современных нефте- и газохимических производств.

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

**Список литературы**

1. Ахрем И. С. Низкотемпературная функционализация алканов и циклоалканов под действием классических и неклассических (суперкислотных) комплексов Фриделя-Крафтса / И. С. Ахрем, А. В. Орлинков, М. Е. Вольпин // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, вып. 10. – С. 920–936.
2. 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.
3. Чепайкин Е. Г. Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах / Е. Г. Чепайкин // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, вып. 4. – С. 384–416.

**References**

1. Akhrem I. S., Orlinokov A. V., Volpin M. Ye. Nizkotemperaturnaya funktsionalizatsiya alkanov i tsikloalkanov pod deystviem klassicheskikh i neklassicheskikh (superkislotnykh) kompleksov Fridelya-Kraftsa [Low temperature functionalization of alkanes and cycloalkanes under the action of classical and nonclassical (superacid) complexes of the Friedel-Crafts]. *Uspekhi khimii* [Achievements of chemistry], 1996, vol. 65, issue 10, pp. 920–936.
2. 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.
3. Chepaykin Ye. G. Gomogennyy kataliz v okislitel'noy funktsionalizatsii alkanov v protonnykh sredakh [Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media]. *Uspekhi khimii* [Achievements of chemistry], 2011, vol. 80, issue 4, pp. 384–416.

**ЭКОЛОГО-ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ БАКТЕРИОБЕНТОСА СЕВЕРНОГО КАСПИЯ**

**Сопрунова Ольга Борисовна**

доктор биологических наук, профессор

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

**Слуцкий Андрей Ильич**

магистрант

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

**Бабаназаров Сапа Ахмедович**

аспирант

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

В настоящее время акватория Северного Каспия испытывает мощный антропогенный прессинг, связанный со многими факторами. Выделение и изучение микроорганизмов из донных отложений необходимо для оценки состояния экологического состояния