

TEMPERATURE-PROGRAMMED OXYGEN DESORPTION OF THE MODIFIED VANADIC CATALYST

K. Dossumov, A.K. Umbetkaliev, G.E. Ergazieva, E. Chaizaduly, Z.T. Zheksenbaeva

Method of temperature-programmed desorption (TPD) of oxygen was studied the state of oxygen on the surface-modified vanadium catalysts. Found that the introduction of phosphorus into the catalyst promotes vanadymolibdenovogo fraction of adsorbed oxygen participating in the oxidation of benzene to maleic anhydride.

УДК 665.775:547.245:547.279.3

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ КВАЛИФИЦИРОВАННОГО ПРИМЕНЕНИЯ
«ДИСУЛЬФИДНОГО МАСЛА»

К.И. Дюсенгалиев, Т.П. Сериков, Д.К. Кулбатыров, А.К. Дюсенгалиев, А.К. Шахманова,
З.А. Куангалиев, Д.У. Кульжанов

Атырауский институт нефти и газа, г.Атырау, Республика Казахстан,
aing-atr@nursat.kz, kiodyusengaliev@mail.ru

Рассмотрены проблемы и перспективы использования «дисульфидного масла» (ДСМ) Тенгизского ГПЗ. Физико-химическими методами идентифицированы все три компонента извлеченные из ДСМ: диметил-, метилэтил- и диэтилдисульфиды. Приведены основные направления применения ДСМ и его компонентов.

Разработаны и внедряются процессы выделения меркаптанов из газового конденсата и керосиновых дистиллятов сернистых нефтей /1/.

Известно, что на сегодняшний день «дисульфидное масло» (ДСМ) не нашло квалифицированного применения и практически не утилизируется, а его хранение является экологически опасным. При этом объем получаемого ДСМ во всем мире постоянно возрастает /2-4/. Так, например, на Тенгизском газоперерабатывающем заводе ДСМ вводят в товарную нефть и оно вместе с нефтью поступает на нефтеперерабатывающий завод, что имеет отрицательные последствия – приводит к увеличению содержания общей серы в товарной нефти, способствует коррозии оборудования как при транспортировке, так и при последующей переработки нефти в связи с возможными превращениями дисульфидов в меркаптаны под термическим воздействием или других факторов переработки нефти. Таким образом, разработка новых технологий, позволяющих утилизировать ДСМ путем переработки его в ценные химические продукты, является весьма актуальной задачей /5-7/.

Достаточно сказать, что только один из компонентов ДСМ – диметилдисульфид на мировом рынке оценивается в 30 долларов США за один килограмм /5/.

Индивидуальный состав нефтяных дисульфидов в значительной степени определяет направление их применения, поэтому многие исследователи уделяют серьезное внимание этой проблеме. Так, с помощью метода масс-спектрометрии отрицательных ионов /8/ изучен индивидуальный состав меркаптанов и дисульфидов сырой нефти месторождения Жанажол после однократного разгазирования при 20 °С. Установлено, что меркаптаны представлены алифатическими и циклическими соединениями с числом углеродных атомов 1-12. Дисульфиды имеют симметричное строение с числом углеродных атомов 2-8 и содержат алкильные заместители нормального строения. Становится очевидным, что утилизация ДСМ путём его разделения на отдельные индивидуальные дисульфиды, является чрезвычайно важной задачей, решение которой необходимо не только с экологической, но и с экономической точки зрения.

Следует подчеркнуть, что сейчас в мировой нефтеперерабатывающей промышленности довольно определенно обозначились два аспекта проблемы: первый всецело связан с задачей получения высококачественных нефтепродуктов из сернистых и высокосернистых нефтей, второй - с получением сераорганических соединений с комплексом полезных свойств. Компоненты ДСМ Тенгизского ГПЗ: диметил-, метилэтил- и диэтилдисульфиды количественно выделены из смеси и идентифицированы современными физико-химическими методами: ИК-, ПМР- спектроскопии и масс-спектрометрии /5,9,10/.

Переработка имеющихся углеводородных ресурсов для нужд энергетики, химической и нефтехимической промышленности Республики Казахстан должна быть приоритетной.

Привлекательной для широкого развития в нашей республике нефтехимию делают наличие хорошей сырьевой базы и темпы развития экономики. Однако, следует указать, что присадки и нефтяные смазочные масла широкого назначения на отечественных нефтеперерабатывающих заводах не производятся /11/.

Относительно практического использования природных диалкилдисульфидов решили уделить главное внимание на применение этих соединений, в том числе и ДСМ, в наиболее перспективных отраслях промышленности, имеющих тенденцию постоянного роста во всем мире (см. табл.).

Таблица - Основные направления использования «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ

Области применения	Примечание	Ссылка
Нефтегазовый комплекс: а) антиокислительные и противокоррозионные присадки к маслам	Присадки становятся компонентами масел, и новые перспективные масла будут представлять собой смеси, состоящие из углеводородов и специальных органических соединений	/14,15/
б) противоизносные и противозадирные присадки к маслам	Установлено, что алифатические дисульфиды по своим противоизносным свойствам близки к стандартной присадке - дибензилдисульфиду	/14,15/
в) композиции многофункциональных присадок к маслам и топливам	В композициях различные антиокислительные присадки в результате синергизма усиливают эффективность друг друга	/14,16/
г) экстрагенты металлов	Алифатические дисульфиды активно экстрагируют золото, палладий, другие платиновые металлы дисульфидами не экстрагируются	/17,18/
д) реагент для осернения катализаторов	Диметилдисульфид используется при сульфировании катализаторов гидроочистки	/19-21/
е) растворитель	Смесь дисульфидов используется в качестве растворителя элементарной серы	/19-21/

Проблема улучшения эксплуатационных свойств нефтепродуктов успешно решается путем применения присадок различного назначения. К настоящему времени в качестве присадок синтезировано и испытано огромное количество органических соединений, влияние которых на качество смазочных масел определяется их строением и природой функциональных групп, находящихся в молекуле /12,13/.

Среди многочисленных органических соединений серосодержащие присадки занимают особое место. Они проявляют как антиокислительные, так и противоизносные свойства, используются также в качестве биоцидных добавок /13/.

На основании полученных нами результатов считаем, что введение ДСМ Тенгизского ГПЗ в товарную нефть является нецелесообразным по той простой причине, что это приведет к увеличению содержания общей серы в товарной нефти и способствует коррозии оборудования как при транспортировке, так и при последующей переработке нефти в связи с возможными превращениями дисульфидов под термическим воздействием или другими факторами обратно в меркаптаны. Если же государство – собственник недр - при заключении договора на эксплуатацию месторождений не выдвигает условий о комплексном использовании углеводородного сырья, иностранный партнер, сам этот вопрос поднимать не будет, хотя понимает, что в таком случае государство теряет большие коммерческие выгоды. В данном случае речь идет об органических дисульфидных, составных компонентах ДСМ.

Необходимо подчеркнуть, что исключение стадии введения ДСМ в товарную нефть даёт возможность /22/:

- во-первых, без особых затрат получить ценнейшее органическое сырьё – ДСМ – для непосредственного его применения в синтезе таких труднодоступных соединений как тиофен и его гомологи /2-4/;

- во-вторых, получить индивидуальные дисульфиды, которые имеют коммерческую ценность и являются полупродуктами для синтеза разнообразных по структуре органических соединений серы, представляющие интерес как присадки к маслам, экстрагенты, медицинские препараты, красители и пестициды.

Итак, представленные результаты показывают насколько важна проблема квалифицированного применения как самого ДСМ, так и его составляющих компонентов не только с точки зрения решения экологических проблем нефтедобычи и нефтепереработки, они могут служить основанием для рассмотрения ДСМ как исходного сырья в вопросе организации малотоннажного производства диалкилдисульфидов в качестве конкурентоспособной продукции нефтехимии в Республике Казахстан.

Создание в РК производства диалкилдисульфидов на основе компонентов углеводородного сырья, например в ТОО «Тенгизшевройл», - один из путей перехода от существующего сырьевого направления нефтегазовой индустрии страны к формированию отечественной нефтегазохимической промышленности.

Предлагаемая концепция авторов вполне может быть реализована в рамках программы форсированного индустриально-инновационного развития страны.

Литература

1. *Сираева И.Н., Сираев Р.Ф., Ляпина Н.К.* К вопросу утилизации производных серы нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. // Материалы XXI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» Т.1, г.Уфа, 14-16 октября, 2008. С. 119-120.
2. *Дерягина Э.Н., Корчевин Н.А., Сухомазова Э.Н. и др.* Использование «дисульфидного масла» в высокотемпературном синтезе гетероциклических соединений // Нефтехимия, 1995. Т.35. №5. С.472-476.
3. *Копылев А.Ю., Садыков Р.Р., Садиков К.Г. и др.* Каталитический синтез тиофена из диалкилдисульфидов и н-бутана // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 2. С. 112-117.
4. *Садыков Р.Р.* Автореф. дисс. канд. техн. наук.- Казань, КГУ, 2009. 16 с.
5. *Дюсенгалиев К.И., Ермеков Д.С., Муханалиева С.М. и др.* Состав «дисульфидного масла» широкой фракции легких углеводородов нефти Тенгизского ГПЗ // Изв. НАН РК. Сер.хим., 1995. №6. С. 27-31.
6. *Сериков Т.П., Бисенов А.З., Дюсенгалиев К.И.* Пути рационального применения нефтяных дисульфидов // Нефть и газ. 2005. №1. С. 44-47.
7. *Дюсенгалиев К.И., Бисенов А.З., Сериков Т.П.* Перспективы применения «дисульфидного масла» и его компонентов // Нефть и газ. 2005. №5. С.61-71.
8. *Ляпина Н.К., Шмаков В.С., Парфенова М.А. и др.* Индивидуальный состав меркаптанов и дисульфидов месторождения Жанажол // Нефтехимия. 1989. Т.29. №2. С.165-171.
9. *Dyusengaliev K.I., Bisenov A.Z., Serikov T.P.* Methyl Ethyl Disulfide: isolation, identification, and photochemical reactions with α -olefins // Petroleum Chem., 2005. V. 45. No. 3. P. 216-217.
10. *Дюсенгалиев К.И., Жумагалиев С.Ж., Бисенов А.З. и др.* Масс - спектрометрическое исследование симметричных дисульфидов // Изв. НАН РК. Сер.хим., 2005. №5. С.35-39.
11. *Надиров Н.К.* Использование потенциальных возможностей нефтехимии // Нефть и газ. 2006, №5. С. 66-72.
12. *Виноградова И.Э.* Противознозные присадки к маслам. -М.: Химия. 1972. -277 с.
13. *Мовсумзаде М.М., Гасанова Е.Т., Биалов С.Б. и др.* Противозадирные и противознозные присадки к смазочным маслам на основе симметричных аминосульфидов // Нефтехимия. 2002. Т.42. №5. С.398-400.
14. *Фукс И.Г., Спиркин В.Г., Шабалина Т.М.* Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле. - М.: ФГУП Изд-во "Нефть и газ" РГУ им, И.М.Губкина. 2004. -280 с.
15. *Кулиев А.М., Кулиев Б.А., Зейналова Г.А. и др.* Синтез и исследование некоторых диалкилдисульфидов в качестве присадок к смазочным маслам // Нефтехимия, 1977. Т.17. №3.С.464-467.
16. *Кулиев А.М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. - Л.: Химия. 1985. -312 с.
17. *Большаков Г.Ф.* Сераорганические соединения нефти. - Новосибирск.: Наука. 1986. -246 с.
18. *Чертков Я.Б., Спиркин В.Г.* Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. - М.: Химия. 1971. -308 с.
19. *Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Моджибовский А.С.* Технология органических соединений серы. - М.: ООО «Издательский центр» Техинформ "МАИ". 2001. -76 с.
20. *Шарипов А.Х.* Меркаптаны из газоконденсатов и нефтей // Химия и технология топлив и масел, 2002. №4. С.50-54.
21. *Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М.* Современные проблемы обессеривания нефтей и нефтепродуктов // Российский химический журнал, 1995. Т.39. №5. С.87-101.
22. *Дюсенгалиев К.И.* Дисс. д.х.н. – Атырау.: АИНГ, 2006, -322 с.

**«ДИСУЛЬФИДТИ МАЙДЫ» КӘСІПТІК ПАЙДАЛАНУДЫҢ МӘСЕЛЕЛЕРІ МЕН
ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ**

**К.И. Дүйсенғалиев, Т.П. Серіков, Д.Қ. Құлбатыров, А.К. Дүйсенғалиев, А.Қ. Шахманова,
З.А. Қуанғалиев, Д.О. Құлжанов**

Теңіз ГӨЗ «дисульфидті майын» (ДСМ) пайдаланудың мәселелері мен перспективасы қарастырылған. ДСМ-нан алынған барлығы үш компоненттер: диметил-, метилэтил- және диэтилдисульфидтердің сипаттамалары физика-химиялық әдістермен анықталған. ДСМ және оның компоненттерінің негізгі пайдалану бағыттары көрсетілген.

PROBLEMS AND PROSPECTS OF THE QUALIFIED APPLICATION «DISULFIDE OILS»

K.J. Dyusengaliev, T.P. Serikov, D.K. Kulbatyrov, A.K. Dyusengaliev, A.K. Shakhmanova, Z.A. Kuangalyev, D.U. Kulzhanov

Problems and use prospects «disulfide oils» (DSO) Tengiz GPR are considered. Physical and chemical methods identify all three components taken of DSO: dimetil-, metiletil - and dietildisulfids. The basic directions of application DSO and its components are resulted.

УДК 541.123.31:547.554.2

**НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ s – и d– МЕТАЛЛОВ С
ПРОТОНИРОВАННЫМ АЦЕТАМИДОМ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

¹Р.Ш. Еркасов, ²С.М. Болысбекова, ¹Р.С. Оразбаева, ³Р.М. Несмеянова

¹Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Государственный медицинский университет Семей, г. Семей, Казахстан

³Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, г. Павлодар, Казахстан

E - mail: erkass@mail.ru

Одним из актуальных направлений современной химической науки и технологии является синтез новых соединений, обладающих широким спектром полезных качеств. Среди них особое место принадлежит координационным соединениям переходных металлов с органическими лигандами. Амиды, их производные, а также координационные соединения на их основе выполняют важную роль не только в различных биохимических процессах, что определяет их применение в сельском хозяйстве и фармакологии, но и в различных отраслях народного хозяйства /1, 2/.

Соединения, содержащие амиды и их производные, весьма перспективны в качестве аналитических и органических реагентов, а также исходных продуктов в химической промышленности /3/. Интенсивное развитие производства предполагает получение новых соединений обладающих определенными заранее заданными или комбинированными свойствами. Большую актуальность при этом приобретает исследование процессов и продуктов взаимодействия амидов с неорганическими кислотами и солями s – и d – металлов, трех важных классов химических соединений, обладающих широким спектром свойств, которые могут совмещать свойства исходных компонентов с вновь приобретенными.

Исследование процессов и продуктов взаимодействия амидов, неорганических кислот, солей s-и d-металлов является весьма актуальным, что связано с возможностью получения нового класса многоядерных координационных соединений, которые являются "хорошими" объектами для фундаментальных исследований. Большая заслуга в развитии этого направления принадлежит школам учёных Республики Кыргызстан академиком Сулайманкулова К.С. и Иманакунуова Б.И., а также школе химиков Республики Казахстан профессора Нурахметова Н.Н.

Сотрудниками этих школ проведены систематические исследования растворимости в трёхкомпонентных системах амид – соль металла - вода и амид – кислота – вода, что позволило им установить ряд закономерностей взаимодействия и взаимного влияния компонентов, найти условия образования ряда новых соединений различных стехиометрических составов, определить строение, структуру, свойства и перспективные области их практического применения/4-6/.

Нами проведено систематическое изучение процессов и продуктов взаимодействия солей ряда s– и d–металлов с протонированными ацетамидом в четырехкомпонентных системах, содержащих