

УДК 547.13

## ГЕТЕРОАТОМНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

Г. Д. Гальперн

Рассмотрено состояние проблемы выделения, разделения и характеристики гетероатомных соединений нефти. Сделан обзор современных данных о хроматографических и масс-спектрометрических характеристиках органических соединений серы в нефтях и нефтепродуктах. Приведены результаты изучения состава и строения сульфидов и тиофенов в дистиллятных и остаточных фракциях нефти. Дана сводка основных данных об окислении сульфидов средних фракций нефти до сульфоксидов и сульфонов и о путях их дальнейших химических превращений. Рассмотрены некоторые аспекты использования сульфидов и сульфоксидов нефти в народном хозяйстве.

Библиография — 210 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1395
II. Методы выделения гетероатомных соединений из нефти и нефтепродуктов	1396
III. Хроматографические и масс-спектральные характеристики серусодержащих соединений нефти и ее фракций	1406
IV. Сульфиды и тиофены нефти	1411
V. Окисление сульфидов нефти, использование сульфоксидов, сульфонов и их производных	1417

## I. ВВЕДЕНИЕ

Современная экспериментальная техника позволила собрать информацию об особенностях состава таких сложных природных образований, как нефти и битумы. Очень подробно исследованы содержащиеся в них углеводороды. Инструментальные методы тонкого анализа состава, строения и свойств органических соединений и их многокомпонентных смесей бурно развивались за прошедшие 5—10 лет. Для рассматриваемого периода особенно характерно интенсивное изучение гетероатомных компонентов нефтей и битумов.

Интерес к гетероатомным соединениям (ГАС) нефти обусловлен рядом причин: в мировой добыче и переработке нефти резко возросла доля нефтей, богатых ГАС; для топливно-масляного производства большинство ГАС является вредной примесью, затрудняющей переработку сырья, снижающей качество товарной продукции; ГАС ответственны за образование и стабилизацию водонефтяных эмульсий на пути нефти от скважины до завода; изучение ГАС помогает ближе подойти к решению вопросов о происхождении нефти и о ее преобразованиях в недрах, и к решению связанного с этим вопроса о распределении в залежах нефтей определенных качеств. Иными словами, познание ГАС становится основой геохимического прогнозирования сырьевых ресурсов нефтехимического направления переработки нефти. Это направление нарастающим темпом идет на смену топливно-масляному. Изучение ГАС нефти представляет большой интерес и для фундаментальной науки. Химический состав и строение большинства ГАС нефти были неизвестны. Установ-

ление связи ГАС с углеводородами нефти, с одной стороны, и с ее материнским веществом — с другой, представляет один из интереснейших вопросов современной биогеохимии.

Ниже мы попытаемся кратко осветить некоторые результаты работ истекшего пятилетия, а по отдельным вопросам — десятилетия (с 1966 по 1976 гг.). Следует обратить внимание на то, что рассматриваемый период характеризуется еще сугубо аналитическим подходом к решению проблемы о составе нефти. Заслуживают пристального внимания: сложное сочетание кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств углеводородов нефти; характерны донорно-акцепторные взаимодействия ГАС с конденсированными ароматическими углеводородами; вопрос о коллоидной, надмолекулярной структуре нефти и роли ГАС в ее изменениях; участие комплексов с переносом заряда и клатратообразования в организации ближнего порядка, ведущего к структурированию нефтей, которые до сих пор вовсе не рассматривались.

## II. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Сырая нефть, прежде всего, характеризуется элементарным составом и температурными пределами кипения, соответствующими распределению компонентов по молекулярным массам. Элементарный состав всех нефтей отличается преобладанием углерода и водорода, являющихся основой не только углеводородов, но и всех гетероатомных соединений нефти. Последние в большинстве своем монофункциональны; при ближайшем изучении в нефтях было обнаружено большое число би- и трифункциональных соединений, однако в ничтожно малых концентрациях. Содержание углерода в нефтях в большинстве случаев ограничено пределами 80—87%; водорода — 11—14%; серы — 0,01—0,1% (и до 8% в сернистых и высокосернистых нефтях); азота 0,04—0,6% (известны единичные нефти с повышенным содержанием азота). Данные по содержанию кислорода в большинстве своем недостаточно точны, так как зачастую получены не прямым анализом, а по разности (при этом, естественно, ошибки в определении всех остальных элементов накапливаются в вычисленном содержании кислорода); тем не менее можно полагать, что содержание кислорода варьирует в пределах 0,2—7,0%, т. е. того же порядка, что и содержание серы, и на порядок выше, чем содержание азота. Суммарное содержание всех остальных элементов в нефтях обычно менее 1%. Большая часть из них приходится на долю ванадия.

Простейшим и древнейшим способом разделения нефтей является разделение их по температурам кипения. В первом приближении это соответствует распределению компонентов по молекулярным массам, в силу справедливости выражения  $T \approx aM^b$ , где  $T$  — температура кипения (по абсолютной шкале) °град.,  $a$  и  $b$  константы<sup>1,2</sup>. По большей части  $b$  мало отличается от 2, т. е.  $T \approx a\sqrt{M}$ ;  $a$  меняется в широких пределах (для углеводородов от 36 до 48), коррелируя с принадлежностью соединения к определенному гомологическому ряду (со значением  $x$  из выражения  $C_nH_{2n \pm x}$ , предложенного Д. И. Менделеевым<sup>3</sup>), и с особенностями присутствующих гетероатомов. При перегонке нефти или нефтепродукта с помощью малоэффективных ректификационных устройств (до настоящего времени широко применяемых для определения стандартных характеристик товарных продуктов), распределение компонентов по температурам кипения в отбираемых многокомпонентных фракциях близко к гауссову<sup>4</sup>.

Повышение эффективности ректификации сопровождается сильным уменьшением числа соединений, попадающих в отбираемые фракции, и в пределе приводит к выделению индивидуальных соединений; это исключает статистический подход к характеристике узких фракций. Последнее особенно ярко проявляется при попытках распространения на узкие фракции статистических методов анализа состава, в частности, предложенных Уотерманом и сотр.<sup>5</sup> для товарных нефтепродуктов и широких фракций нефтей. Все же несомненно, что и в настоящее время ректификация на сравнительно широкие фракции полезна для предварительного разделения нефтей и нефтепродуктов. При этом целесообразно границы отбора фракций определять структурными переходами компонентов, например, от алканов к моноциклическим соединениям, от моноциклических к бициклическим, от последних — к полициклам.

Применение в следующем каскаде разделения весьма эффективных хроматографических устройств и использование масс-спектрометрии позволяет рекомендовать исследователям отказаться от до сих пор практикуемого предварительного ректификационного дробления объектов на весьма узкие фракции. Колоссальное множество компонентов средних и высоких фракций нефти требует применения методов не индивидуального, а группового и структурно-группового анализа, в том числе функционального. Во многих спектральных, рефрактометрических и других физических методах для структурно-группового анализа пользуются связевыми или атомными инкрементами (частот, интенсивностей, рефракций, дисперсий и др.), полученными на основании усреднения данных для множества индивидуальных соединений разного строения. Естественно, что использование этих инкрементов для соединений ограниченного состава без должного учета их особенностей может привести к росту погрешности при определении состава. К этому вопросу мы вернемся ниже, при рассмотрении современных хроматографических и масс-спектрометрических методов анализа нефтяных дистиллятов.

Распределение компонентов нефтей по массе различно для различных их типов. Легкими компонентами обогащены нефти газоконденсатных месторождений и нефти, геохимически наиболее превращенные в восстановительных условиях. Тяжелыми компонентами обогащены нефти, геохимически наименее видоизменившиеся в условиях восстановительных, либо подвергавшиеся окислительным превращениям. В эту же группу попадают нефти, сильно обогащенные смолами и асфальтенами, прошедшие стадию ретроградной конденсации, сопровождающуюся уносом легкой части, которая в подходящих условиях могла образовать газоконденсатные месторождения.

Соответственно всему сказанному выше, распределение гетероатомных соединений нефти по ее фракциям так же сильно различается. Обычно наиболее богаты ГАС тяжелые нефти. Для более правильного понимания этого явления следует рассмотреть дифференциацию нефтей не только по температурам кипения, а и по «компонентному составу», введенному в практику технического анализа нефтей еще в начале века Ричардсоном<sup>6</sup> и, независимо от него, Маркуссоном<sup>7</sup>.

Из тяжелой части нефти, после отгонки светлых нефтепродуктов и разбавления остатка бензолом, извлекают (по Маркуссону) асфальтогеновые кислоты, затем — их ангидриды, далее осаждают асфальтены, карбены и карбоиды, и из остатка удаляют тяжелые масла и получают нефтяные смолы («силикагелевые» смолы, по способу их выделения). Этот способ разделения подробно описан Наметкиным<sup>8</sup>. Там же указаны упрощенные варианты методики, рекомендованной Сахановым<sup>9</sup> и уточненной Старостиным и Болдыревой<sup>10</sup>. Суть упрощения заключается в

отказе от выделения асфальтогеновых кислот и их ангидридов из асфальтенов. Этот последний вариант метода получил широкое распространение. В дальнейшем он был дополнен десорбцией масел и смол с силикагеля серией растворителей возрастающей полярности, что позволило дифференцировать масляную часть на насыщенную и ароматические фракции с возрастающим содержанием гетероатомных соединений. Подробнее о развитии компонентного анализа см.<sup>11</sup>.

В рассмотренных методах компонентного анализа, во всех их вариантах, фигурируют осаждение асфальтенов малополярными растворителями и сорбция смол на силикагеле, окиси алюминия, на природных бентонитовых глинах или цеолитах (о последних см.<sup>12</sup>). При этом допускается, что преобладающая часть гетероатомов, обнаруживаемых в составе выделяемых смол и асфальтенов входит в качестве структурных элементов в молекулы высокомолекулярных соединений, объединяясь с ними через  $\sigma$ -связи. Достаточно убедительных доказательств такой точки зрения до сих пор не приведено. Наши собственные наблюдения заставляют предполагать, что наряду с гетероатомами, входящими в асфальтены и смолы с образованием классических связей, существенную роль играют гетероатомы сравнительно низкомолекулярных соединений, сорбируемых как на силикагеле, так и на макромолекулярных образованиях смол и асфальтенов. При этом прочность образующихся надмолекулярных образований обусловлена не только донорно-акцепторными взаимодействиями с участием гетероатомов, но и подобием строения углеводородных фрагментов структур, обогащенных конденсированными ароматическими и нафтоароматическими кольцами. Не исключена также роль клатрации низкомолекулярных компонентов с макромолекулярными, захватывающими их в полые ячейки своих структур.

Характеристики элементного, компонентного и фракционного состава нефтей Советского Союза приведены в справочнике<sup>13</sup>, большинство данных которого получено по унифицированным методикам и сопоставимо между собой. В этом же справочнике приводится структурно-групповая характеристика светлых дистиллятов, а для части бензинов — индивидуальный углеводородный состав.

Функциональная характеристика, содержание серы и ее производных для нефтей Урало-Поволжья и Сибири выполнены Оболенцевым и Байковой<sup>14</sup>, также по унифицированным методикам. Монография<sup>14</sup> включает данные о наличии свободной, сероводородной меркаптановой, дисульфидной и сульфидной серы во фракциях от начала кипения до 120°, 120—200°, 200—250°, 250—300° и в узких (примерно трехградусных фракциях) ряда нефтей СССР, а также данные о наличии свободной, меркаптановой и сульфидной серы в исходных нефтях. Там же приведены сведения о суммарном содержании серы, что позволяет оценить наличие «остаточной серы», содержащейся преимущественно в соединениях, относящихся к рядам тиофена и диарилсульфидов. К сожалению, в работе<sup>14</sup> нет характеристики остатков, выкипающих выше 300° (даже не приведен их выход). В монографии приведены характеристики ряда нефтей и фракций по порогу термостабильности, свидетельствующие о наличии термически нестойких соединений (определенных согласно методике, принятой в работе<sup>15</sup>), и описаны использованные методики анализа.

О распределении серы и азота по компонентным фракциям нефтей Урало-Поволжья и Западной Сибири недавно сообщили авторы работы<sup>16</sup>. Они установили, что в остатках этих нефтей, после отгонки фракций до 450°С (содержащих около 60% от всей серы присутствующей в нефти), на долю масел приходится 36—40% серы остатка, на долю смол

42—46% и на долю асфальтенов 15—20%. Распределение азота резко отлично: в остатке присутствует около 90% от содержащегося в исходном сырье; при этом на долю масел в остатке приходится всего 4—8% азота, в смолах 52—63% и в асфальтенах 37—42%. По-видимому, это связано с относительно более высокой активностью азотистых соединений, приводящей к их ассоциации, в виде солей и комплексов с кислородными компонентами нефти, кислотами и фенолами — в первую очередь. Общее содержание азота примерно на порядок ниже содержания серы в этих нефтях.

Интересный вариант полумикрокомпонентного анализа нефти был осуществлен в работе<sup>17</sup>: легкие углеводороды извлекались смесью метанол — ацетон (1:4); 10%-ный раствор NaCl высаживает из этого раствора легкие масла, с примесью поверхностноактивных, сравнительно низкомолекулярных, гетероатомных компонентов; последние извлекались водой. «Гудрон», оставшийся после извлечения легких масел, наносили на бумагу, с которой изопропиловым спиртом извлекали тяжелые масла; после этого кипящим гексаном извлекали смолы и кипящим бензолом — асфальтены. Метод дал удовлетворительное совпадение данных с результатами, полученными обычным путем.

Таким полумикрометодом исследованы нефти месторождений Западно-Сибирского, Урало-Волжского и Западно-Казахстанского районов (Усть-Балыкского, Правдинского, Мегионского, Узеньского, Ромашкинского, Арланского, Покровского и Мухановского месторождений). Пределы варьирования состава этих нефтей найдены: для содержания легких масел 26—77% (при средней молекулярной массе  $M=190-241$ ); тяжелых масел 10—49% ( $M=311-603$ ); смол 2—14% ( $M=577-1059$ ); асфальтенов 0,2—4,4% ( $M=886-3298$ ). Константы светопропускания сырых нефтей и масел близки друг к другу и меняются в пределах 162—660; для смол — 1964—3670; для асфальтенов — 4106—15 000. Можно думать, что предложенный метод окажется полезным для исследования гетероатомных соединений нефти, при его сочетании с современным микроэлементным газохроматографическим анализом.

Чисто химические методы разделения компонентов нефти, основанные на реакциях функциональных групп, представляются наиболее существенными для выделения, разделения и идентификации гетероатомных компонентов нефти и нефтепродуктов. Напомним здесь об извлечении из нефти азотистых оснований кислотами, последующем извлечении карбоновых кислот содой, фенолов — сильными щелочами и повторном извлечении оснований, выделяющихся при омылении солей, образованных ими с нефтяными кислотами. С тех пор, как мы впервые применили этот метод<sup>18</sup> для характеристики связи между свойствами легких углеводородов нефтей (из залежей разного возраста) с неуглеводородными компонентами — основаниями, кислотами, смолами и асфальтенами\*, он принципиально не изменялся.

Было предложено для извлечения оснований из топливных фракций вместо минеральных кислот использовать *o*-сульфобензойную и сульфосалициловую кислоты<sup>20</sup>, в виде водных 10%-ных растворов и в сухом виде. Извлечение оснований при этом сопровождается переходом части кислот в углеводородную фазу; освобождение экстракта от кислот сложно. Существенным шагом вперед явилось применение ионнообменных смол — анионитов и катионитов, для селективного извлечения соедине-

\* Это исследование выполнялось в связи с изучением роли поверхностноактивных веществ сырых нефтей, при вытеснении нефти водой и при образовании эмульсий, которое проводил Зинченко при консультации Ребиндера и Кусакова. Очевидно, что предположение<sup>19</sup> о том, что первые исследования ПАВ сырой нефти относятся к 1946 г.<sup>20</sup>, ошибочно.

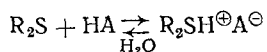
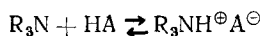
лий с кислотными и основными функциями. Пока целью работ была очистка нефтепродуктов от этих компонентов, основная задача заключалась в количественной сорбции и не представила особенных трудностей. С развитием специальных исследований, посвященных гетероатомным компонентам нефти, основное внимание пришлось сосредоточить на гораздо более трудной задаче количественной десорбции изучаемых соединений в неизменном виде.

В работах <sup>22-25</sup> для извлечения азотистых оснований из сырых нефтей и дистиллятов были использованы крупнопористые сульфокатиониты КУ-2 и КУ-23 (стирольно-дивинилбензолные). Согласно <sup>23</sup>, рекомендован следующий путь получения азотистых концентратов из нефти: бензольный раствор нефти обрабатывают катионитом и фильтруют, к фильтрату, для повышения сорбируемости азотистых оснований на катионитах, добавляется уксусный ангидрид и порция свежего катионита. При этом скорость и степень извлечения оснований значительно возрастают (необходимо учитывать, что емкость катионита с уксусным ангидридом заметно снижается). Вероятно, роль уксусного ангидрида здесь та же, что и при неводном титровании в дифференцирующих растворителях. Не исключено, однако, что уксусный ангидрид связывает часть гетероатомных компонентов нефти, блокирующих азот некоторых оснований. В пользу таких представлений говорит то, что аналогичный эффект можно получить при замене уксусного ангидрида на диметилформамид.

Рекомендованное в <sup>23</sup> ступенчатое разделение хемосорбированных оснований на экстрагируемые бензолом и этанолом не обязательно. Для селективной десорбции возможно применение серий растворителей нарастающей полярности, особенно когда можно предполагать наличие в смеси соединений, отличных по основности. Возможна и суммарная экстракция всех оснований сильно полярным растворителем. При работе с дистиллятами, содержащими заметное количество сульфидов, их лучше предварительно перевести в сульфоксиды, с тем чтобы легче отделить их на катионите от азотистых оснований.

Предложенный вариант выделения оснований с помощью уксусного ангидрида применим, естественно, только к тем нефтям и продуктам, которые не содержат ощутимых количеств первичных и вторичных оснований, способных к химическому с ним взаимодействию (ацилированию).

К кислотному извлечению оснований нефти примыкает сернокислотное извлечение органических сульфидов из ее дистиллятов. Принципиального отличия здесь нет: как азотистые, так и сернистые соединения названных групп свободно переходят в ионные формы, легко гидролизуются, с регенерацией исходных аминов и сульфидов:



Возникший в последнее десятилетие интерес к получению больших количеств сульфидов из средних фракций нефти стимулировал интенсивное исследование процесса их сернокислотной экстракции. Вариант сернокислотного метода получения сернисто-ароматических концентратов был предложен Чертковым, Спиркиным и Демишевым <sup>26, 27</sup>. В дальнейшем этот способ подвергался неоднократной проверке и уточнению <sup>28, 29</sup>, и был доведен до опытно-промышленного масштаба. Метод широко используется в отечественных работах по изучению сульфидов средних фракций нефти <sup>30</sup>.

Значительно меньшая основность сульфидов (относительно азотистых компонентов) и большие их концентрации делают невозможным вы-

деление их в чистом виде: всегда получают сернисто-ароматические концентраты. То же самое получается при сорбционных методах выделения и разделения гетероатомных соединений нефти на силикагелях, окиси алюминия и других кислых или амфотерных окислах. Некоторые различия получаемых концентратов (пониженное содержание легких диалкилсульфидов и повышенное извлечение тиофенов в серноокислотный концентрат) рассмотрено в <sup>31</sup>.

Вероятно, немаловажную роль в получении сернисто-ароматических концентратов играет образование водородных связей разного типа <sup>32</sup>. Несомненно, существенна также склонность сульфидов к образованию ассоциатов с конденсированными ароматическими соединениями, недавно исследованная на модельных системах <sup>33-35</sup>. При этом было показано, что ассоциаты образуются только между ароматическими сульфидами и ароматическими углеводородами; предположили, что тип ассоциации такой же, как наблюдаемый в чисто углеводородных системах. Для последних в бинарных системах наблюдаются ассоциаты преимущественно состава 1:2, тогда как для сульфид-углеводородных систем отношение компонентов в ассоциатах равно 1:1.

С особенностями комплексообразования непосредственно связаны особенности растворимости органических соединений серы и возможности их экстрактивного выделения и разделения. На основании исследования растворимости 30-ти сульфидов в 24-х органических растворителях Оболенцев с сотр. <sup>36</sup> разделили растворители на три группы: для первой группы растворяющая способность мало зависит от молекулярной массы сернистого соединения (ацетилацетон, пропиловый спирт); для второй — растворяющая способность резко меняется с изменением молекулярной массы; растворители третьей группы имеют тенденцию селективно растворять определенные виды соединений серы. Исследование проводилось методом определения критических температур растворения. В исследованных интервалах температур кривые состав — температура проходили через отчетливый максимум, за исключением систем, образованных алкилтиофанами и этиловым спиртом, 2-бутилтиофеном и этиловым спиртом. Эти аномальные системы подробнее не исследованы.

С развитием газохроматографических методов определения физико-химических характеристик органических жидкостей, их летучестей, активностей, экстракционных особенностей <sup>37</sup> появилась возможность простых и быстрых способов оценки селективности экстрагентов гетероатомных соединений. На простейших модельных системах (тиофан, диизопропилсульфид, гексаметилмеркаптан) были вычислены относительные избирательности десяти экстрагентов <sup>38</sup> с использованием данных <sup>39</sup> и <sup>40</sup>. В работе <sup>38</sup> приведены коэффициенты активности (в интервале температур 60—80°С) для четырех алкилмеркаптанов ( $C_4$ — $C_8$ ) и шести диалкилсульфидов ( $C_3$ — $C_{10}$ ), тиофана, тиофена, 2- и 3-метилтиофенов, рассчитаны относительные избирательности <sup>41</sup> разделения легких сернистых соединений и углеводородов. В сообщении <sup>39</sup>, охватывающем данные для 28-ми растворителей, показано, что фенол является лучшим экстрагентом для разделения алифатических и циклических сульфидов.

Донорно-акцепторное взаимодействие гетероатомных соединений с катионами металлов, способность их к комплексообразованию известна давно. Широкое распространение получило выделение и характеристика меркаптанов и сульфидов из светлых дистиллятов нефти с помощью солей двухвалентной ртути (сулемы, ацетата). В частности, этот метод был использован в лаборатории С. С. Наметкина, всегда проявлявшего большой интерес к гетероатомным соединениям нефти, особенно к серу-

содержащим. Из его лаборатории вышла первая диссертация, посвященная сернистым соединениям нефти Ишимбаевского месторождения<sup>42</sup>, и ряд сообщений по изучению соединений серы в других нефтях<sup>43-45</sup>. В этих работах применялись выделение и очистка сернистых соединений через ртутные комплексы. Такими комплексами, в аналитических целях, пользуются по настоящее время.

Систематическое исследование комплексообразования органических соединений серы с рядом металлов было начато в 1960 г. в лаборатории Оболенцева. Первый цикл этих работ, посвященных комплексам с солями ртути, был проведен Ляпиной<sup>46</sup>. В ее исследованиях установлен донорно-акцепторный характер связи серы в комплексных соединениях диалкилсульфидов и тиацикланов с бромной ртутью. Найдены энергии связи тех же сульфидов с ацетатом ртути, лежащие в узком пределе 10,5—11,5 ккал/моль. Было показано, что равновесный выход комплексов падает с увеличением молекулярной массы сульфидов и с уменьшением степени их симметрии. Состав стабильных ацетатных комплексов для десяти сульфидов равен 1:2, для двадцати — 1:1. Малые различия тепловых эффектов образования комплексов 1:1 и 1:2 привели к предположению об отличии природы связи второй молекулы ацетата с сульфидом от донорно-акцепторной, характеризующей связи сульфидов с одной молекулой ацетата ртути. С бромной ртутью большинство насыщенных сульфидов образуют устойчивые комплексы состава 1:2. Донорная способность арил- и диарилсульфидов резко снижена.

Комплексы галогенидов ртути с диалкилсульфидами лучше всего осаждаются из спиртовых растворов, а тиацикланов — из эфирных. В работе был широко использован метод диалкометрического и криоскопического титрования, развиваемый Гурьяновой<sup>47</sup>, в применении к самым разнообразным комплексам органических соединений. Ранее было исследовано комплексообразование сульфидов разного строения с четыреххлористым оловом<sup>48</sup> и с иодом<sup>49</sup>. При этом обнаружено уменьшение склонности органических сульфидов к комплексообразованию при переходе от насыщенных соединений к ароматическим.

Используя метод криоскопического титрования, Гурьянова и сотр.<sup>50</sup> исследовали комплексообразование сульфидов серноокислотных концентратов с галогенидами алюминия, галлия, олова, титана и с иодом. Найдено, что все сульфиды, выделенные 86%-ной кислотой из фракции 150—325° арланской нефти, образуют комплексы состава 1:1 с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{GaCl}_3$ ; около 90% этих сульфидов образуют комплексы 1:2 с  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$ , а ~10% с ними не реагирует. Теплоты образования комплексов  $\text{SnCl}_4$  с диалкилсульфидами составляют около 12,6 ккал/моль, тогда как с сульфидами исследуемого концентрата — всего 7,6 ккал/моль. По-видимому, это связано с наличием в последних ароматических, стерически затрудненных диалкил-сульфидов и  $\alpha$ -замещенных тиацикланов. Сульфиды, выделенные из того же дистиллята обработкой 91%-ой серной кислотой, более чем на 90% образовали комплексы состава 1:1 с  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  и иодом, и состава 1:2 — с  $\text{SnCl}_4$ . Спектроскопия в ближней ультрафиолетовой области показала наличие ароматических соединений в этих сульфидах; вероятно присутствие в их числе алкиларилсульфидов и примеси тиофенов.

Комплексообразование сульфидов с азотнокислым серебром<sup>51</sup> использовано Беньковским и сотр.<sup>52-55</sup> для получения чистых сульфидов из сульфидных концентратов и для их дифференциации. Были исследованы комплексы 28-ми индивидуальных сульфидов с  $\text{AgNO}_3$ . Диалкилсульфиды (тиаалканы) входят в их состав в отношении 1:1; тиацикланы образуют как комплексы состава 1:1, так и 1:2 (моно- и дисольваты).



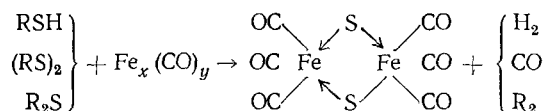
Последнее вероятно обусловлено жесткостью С-связи в тиацикланах. Температуры плавления комплексов тиацикланов значительно выше температур плавления комплексов тиаалканов близкого состава. На модельных смесях создана методика, позволяющая количественно отделить сульфиды от тиофенов и углеводородных примесей, присутствующих в сернокислотных концентратах. Сульфиды регенерировались из комплексов 20%-ным водным аммиаком. Из концентрата фракции 150—250° арланской нефти с помощью азотнокислого серебра было выделено приблизительно 73% насыщенных сульфидов и 24% смеси тиофенов с углеводородами.

Исследование растворимости индивидуальных комплексов сульфидов с азотнокислым серебром показало, что производные тиаалканов и  $\alpha$ -замещенных тиацикланов растворяются в ароматических углеводородах и в спиртах гораздо лучше, чем  $\beta$ -замещенные тиацикланы. На примерах бинарных смесей (6-тиаундекан — 3-амилтиофан и 2-амилтиофан — 3-амилтиофан) показана принципиальная возможность количественного разделения сульфидов с близкими свойствами путем комплексообразования с  $\text{AgNO}_3$  и последующей экстракции смеси комплексов толуолом<sup>53</sup>.

Комплексообразованием с азотнокислым серебром удалось отделить насыщенные сульфиды от ароматических, содержащихся в высших фракциях высокосернистой нефти Джар-Курган. Это позволило сконцентрировать арилсульфиды и впервые обнаружить в нефти алкилбензил- и алкилнафтилсульфиды<sup>56</sup>. На опыте нашей лаборатории мы также убедились в удобстве работы с  $\text{AgNO}_3$  при получении чистых насыщенных сульфидов.

Очевидна неприемлемость азотнокислого серебра в качестве реагента для крупного препаративного использования в процессах как получения сульфидов, так и очистки от них нефтепродуктов.

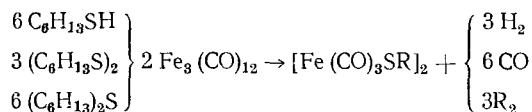
В поисках более доступных комплексообразователей Н. С. Наметкин с сотр. остановились на исследовании реакций с карбонилами железа. Рассмотрены превращения по схеме<sup>57</sup>:



Здесь при  $x=1, y=5$ ;  $x=2, y=5$ ;  $x=3, y=12$ .

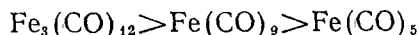
На серии индивидуальных соединений получены данные о глубине превращения, приведенные в табл. 1.

Как видно из табл. 1, для каждого из карбониллов пределы варьирования выходов внутри групп соединений серы малочувствительны к строению их углеводородной основы. Это позволило для оценки относительной реакционной способности ограничиться одним примером, основанным на методе конкурирующих реакций взаимодействия додекарбонила железа с гексильными производными серы по схеме:



Приняв за единицу данные для сульфида, авторы<sup>57</sup> нашли, что относительная реакционная способность отвечает ряду  $\text{RSH} > \text{RS}_2\text{R} > \text{R}_2\text{S}$  (в отношениях 13:9:1), что согласуется с данными табл. 1, из которой

вытекает следующий ряд активности карбониллов в рассмотренных реакциях:



В соответствии с предшествующими работами<sup>58, 59</sup>, авторы<sup>57</sup> считают, что приведенный ряд активности карбониллов железа коррелирует с легкостью образования при термическом распаде координационно ненасыщенного промежуточного соединения  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^*$ .

В следующем сообщении<sup>60</sup> было показано, что бензиновые и керосиногазойлевые дистилляты нефти и продукты ее термической и термокаталитической переработки могут быть полностью освобождены от сероводорода, меркаптанов, дисульфидов и свободной серы и на 20—50% от

ТАБЛИЦА 1  
Взаимодействие меркаптанов, дисульфидов и сульфидов  
с карбонилами железа \*

Карбонил железа	Выходы комплексов, вес. % (время, час)		
	RSH	(R'S) <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> S
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	95—98 (1)	72—76 (5)	60—64 (18)
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>	90—93 (11)	65—67 (19)	50—54 (24)
Fe(CO) <sub>5</sub>	59—61 (22)	54—59 (34)	20—25 (36)

\* R = этил, *n*-бутил, *n*-гексил, *n*-додецил, фенил, бензол; R' = *n*-бутил, *n*-амил, *n*-гексил, *n*-додецил; R'' = метил, этил, *n*-пропил, *n*-бутил, *n*-гексил, *n*-додецил, циклопентил, фенил.

прочих органических соединений серы, азота и кислорода с помощью карбониллов железа, дипентаденила никеля, бис-этилфенил хрома и других комплексов переходных металлов в их низшей валентной форме. В табл. 2 приведены данные об удалении органических соединений серы из разных нефтепродуктов.

О получаемых в этих процессах кластерных соединениях гетероатомных компонентов нефти и некоторых их реакциях, ведущих к регенерации меркаптанов или к получению некоторых их производных, сообщено в<sup>61</sup>. По-видимому, удаление гетероатомных соединений исследованными комплексами сопровождается существенным захватом ароматических углеводородов<sup>60</sup>, что наблюдается во всех сорбционных и экстракционных процессах, приводящих к получению сернистоароматических концентратов, о чем говорилось выше.

Для выделения смол, асфальтенов и гетероатомных соединений из нефтей и их фракций Плюсин с сотр.<sup>62-64</sup> применили реакцию комплексообразования с четыреххлористым титаном. Первоначально<sup>62</sup> смолы и асфальтены были выделены по методике<sup>47</sup> с помощью метанол-ацетоновых растворов из нефти Советского месторождения (Томская обл.). Эта нефть содержала 2% асфальтенов, 6% силикагелевых смол, 0,85% серы общей, 0,19% азота общего (основного — 0,064%). Исследованию подвергали модельные растворы смол в *n*-гексане и асфальтенов в бензоле: проведено дробное осаждение путем ступенчатого добавления TiCl<sub>4</sub>. Получено 8 фракций комплексов со смолами при расходе TiCl<sub>4</sub> от 1 до 5 молей на моль смол, и 3 фракции комплексов с асфальтенами при расходе TiCl<sub>4</sub> от 7 до 10 молей на моль асфальтенов.

Степень извлечения смол была ~95%, а асфальтенов ~99%. Такой результат побудил авторов<sup>62</sup> перейти к работе с нефтью без предварительного выделения смол и асфальтенов. Изменение весового отношения

$\text{TiCl}_4$  к нефти от 0,008 до 0,054 позволило обнаружить особенности осаждения компонентов нефти. При добавлении 0,020  $\text{TiCl}_4$  асфальтены выделяются полностью, почти пропорционально количеству добавляемого  $\text{TiCl}_4$ . Для полного выделения смол его количество должно быть не меньше 0,050 на 1 весовую часть взятой нефти. Ход выделения смол в зависимости от количества  $\text{TiCl}_4$  имеет S-образный характер, с линейным участком в области 0,010—0,030  $\text{TiCl}_4$ . Своеобразно происходит выделение низкомолекулярных гетероатомных соединений нефти, соосаждающихся с асфальтенами и со смолами в соизмеримых с ними количествах. Они отчетливо распределяются по двум группам, разделяемым

ТАБЛИЦА 2

Десульфуризация нефтепродуктов низкобалентными комплексами переходных металлов

Нефтепродукты	Фракции, °С	Комплексы	[S]·10 <sup>3</sup> , %			
			общее содержание		содержание меркаптановой серы	
			исходное	в очищенной фракции	исходное	в очищенной фракции
Прямогонные бензины	50—150	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	18	7	6,5	0,3
	80—140	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$	43	9	8,4	0,2
	50—150	$(\text{Et} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	35	8	7,1	1,0
Керосины	145—230	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	170	8,7	6,0	0,4
	145—230	$\text{CO}_2(\text{CO})_8\text{Mn}(\text{CO})_6$	450	170	10	0,5
	120—226	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$	160	40	48	0,05
	140—230	$\text{Fe}(\text{CO})_4 \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{O}$	230	90	21	0,7
	140—230	$\text{Fe}(\text{CO})_4 \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{O}$	230	90	21	0,7
Дизельное топливо	187—355	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	1040	380	7,6	1,0
	200—380	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{Co})_2]_2$	1420	630	9,0	0,2
	195—370	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$	1200	270	10	0,5
Керосины *	—	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	175	160	16	2,4
	—	»	170	90	6,6	0,3
Прямогонный мазут	—	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	560	200	—	—

\* Керосины с пилотных установок.

областью, где их выделение не наблюдается. Эта область совпадает с линейным участком на графике выделения смол. Интересно, что в составе концентратов, выделяемых с малыми добавками  $\text{TiCl}_4$  (0,003), низкомолекулярные гетероатомные компоненты составляли 62%, асфальтены 25% и смолы 13%. При добавлении 0,030  $\text{TiCl}_4$  получен концентрат, где те же группы составляли 30%, 20% и 50% соответственно. Комплексы низкомолекулярных ГАС с  $\text{TiCl}_4$  много легче гидролизуются, чем комплексы смол и асфальтенов, что позволяет осуществить их разделение.

При добавлении 0,050  $\text{TiCl}_4$  к нефти Советского месторождения Иркутской обл., более 99% его связано в комплекс. Со смолами и асфальтенами  $\text{TiCl}_4$  связывает 80—95% азота нефти (основного — 100%) и около 60% серы, присутствующей в нефти. Полученные данные были использованы для выделения концентратов ГАС из дистиллятов. В работе<sup>63</sup> исследовано выделение их из фракции 140—240° смеси западносибирских нефтей, перерабатываемой на Омском НПЗ. Было выделено

ТАБЛИЦА 3

Элементный состав концентратов, выделенных из фракций тюменских нефтей  
Омского НПЗ, вес. %

Фракция, °С	C	H	S	N	O	—COOH	>CO *
300—325	81,21	11,18	5,0	0,3	2,3	0,35	0,11
325—350	—	—	4,2	0,2	—	0,22	0,05
350—375	81,62	12,07	4,4	0,4	1,5	0,34	0,08
375—400	78,39	11,74	5,5	0,3	4,0	0,26	0,12

\* Способ определения карбонильных групп приведен в <sup>65</sup>.

0,25% ГАС состава: С—67,6%; Н—14,0%; S—7,6%, N—0,9% и О (по разности) —9,9% ( $M=172$ ). Весь азот и нейтральный кислород сконцентрировались в смолообразных фракциях, полученных при хроматографии ГАС (после удаления кислых компонентов 10%-ным раствором NaOH) на кремниевой кислоте. Сера входит преимущественно в состав тиацикланов (и, возможно, тиофенов). Нейтральный кислород представлен кетонами, кислый — фенолами. Из более высоких фракций <sup>64</sup>  $TiCl_4$ , также полностью удаляет основной азот. При этом извлекается значительная часть серу- и кислородсодержащих соединений, что видно из табл. 3. Средний состав концентрата нефти Тюменского месторождения отвечает содержанию 40—50% соединений серы, 2% карбоновых кислот, 1% кетонов и 5—9% азотистых соединений. Из вакуумного газойля (фракция 340—500°С) с помощью  $TiCl_4$  извлечено 98% основного азота (получено 6,8% концентрата, содержащего 0,042% основного азота и 1,5% общей серы).

Рассмотренный материал позволяет считать перспективным дальнейшее усовершенствование методики дифференциации гетероатомных компонентов нефти на подгруппы, в особенности применительно к тяжелым и остаточным фракциям, с помощью солей металлов переменной валентности.

Использование комплексообразования и лигандного обмена для выделения и разделения ГАС только начинает развиваться. В настоящее время мы гораздо больше знаем об извлечении металлов органическими соединениями серы, чем о разделении соединений серы солями металлов. Получение  $FeCl_3$  на глине описано ранее <sup>67</sup>.

Начиная с 1973 г. <sup>66</sup>, группы исследователей Американского нефтяного института и Горного Бюро при исследованиях состава тяжелых фракций нефтей освобождают сырье с помощью анионитов и катионитов, от кислых и основных компонентов, а затем хлорным железом извлекают нейтральные соединения азота.

Развитие ионообменных методов (об их кислотно-основных вариантах было сказано выше) привело к созданию ионообменных смол, цеолитов и ряда амфотерных окисных сорбентов в солевых формах. В этих сорбентах ионы водорода замещены на металлы: Na, K, Mg, Ca и, особенно, — металлы переменной валентности, Cu, Fe, Co, Ni и др.

### III. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

Серийный выпуск совершенной и непрерывно улучшаемой аппаратуры для разных вариантов хроматографии, так же как расширение ассортимента стационарных и подвижных фаз для нее, привели к зна-

чительному повышению эффективности процессов разделения поликомпонентных систем, в частности, нефтей и нефтепродуктов, содержащих гетероатомные соединения разной природы. Число статей, обзоров, монографий, посвященных хроматографическим методам, очень велико; укажем выборочно только некоторые из них.

Большая часть гетероатомных соединений нефти, как это уже отмечалось, найдена в высших фракциях нефти. Для их выделения рекомендовано использование анионообменных смол, о чем говорилось выше. Последние годы развиваются варианты жидкостной хроматографии с использованием ионитов. Так, упомянутой выше работе<sup>66</sup> предшествовало методическое исследование Хейнеса с сотр.<sup>68</sup>, включающее хроматографические варианты разделения тяжелой части нефти на кислоты, основания и нейтральные соединения азота. В 1975 г. Вог и Дулей<sup>69</sup> предложили использовать медную форму карбоксикатионита *Bio-Rex-70*. Особое внимание обращено на усадку омедненного катионита в процессе его изготовления (она достигает 10—20% по длине колонки). Как на модельных системах, так и на тяжелых фракциях нефти, содержащих моно-, би- и полиароматические компоненты с примесью полярных соединений, было осуществлено практически количественное извлечение сульфидов. Предшественником своей работы авторы<sup>68</sup> справедливо считают Беньковского с сотр., ссылаясь на работу<sup>54</sup>. Однако, о подробном исследовании сорбции сернистых и азотистых соединений, о статической и динамической емкости катионита КУ-2 в металлических формах (Ag, Cu, Hg, Pb) и анионитов АВ-17-4 и АВ-17-8 было сообщено только в<sup>69</sup>. В этой работе Беньковский и сотр. исследовали сорбцию ряда меркаптанов из бензольных и спиртовых растворов, а также показали возможность извлечения некоторых индивидуальных азотистых соединений металлическими формами катионитов. Полезные указания по получению анионообменных смол для хроматографии высококипящих фракций нефти приведены в<sup>70</sup>.

Особо большое внимание следует уделить использованию методов жидкостной хроматографии под высокими и средними давлениями, позволяющих существенно уменьшить диаметр частиц применяемых сорбентов, т. е. значительно увеличить поверхность раздела фаз и на несколько порядков повысить скорость и эффективность разделения. Подробнее об этом методе см. в<sup>71, 72</sup>. Безингер удалось поделить азотистые концентраты нефти Ново-Дмитровского месторождения на четко различающиеся фракции примерно за 2 часа, используя технику, созданную в лаборатории Чумакова. Ранее не удавалось достичь подобного деления даже при двухмесячном пробеге хроматографической колонны (без давления). Заслуживает внимания, на основании работ Кука и Спаньело<sup>73</sup> по разделению фенолов, и Джанини с сотр.<sup>74</sup> по разделению полиароматических углеводородов, исследование применения жидкокристаллических (нематических) фаз в газожидкостной хроматографии (ГЖХ) гетероатомных соединений нефти; это подтверждается работой<sup>75</sup>. Интересную методику предложили Руденко и Ряшенцева<sup>76</sup> для идентификации пиков на хроматограммах ГЖХ-анализа поликомпонентных смесей с помощью лучевых диаграмм; при этом были определены поправочные коэффициенты ряда соединений, ранее предложенным способом<sup>77</sup>. Постнов с сотр.<sup>78</sup> рассмотрели метод внутренней калибровки, с учетом необходимых поправок для количественного ГЖХ-анализа. Эти способы могут быть успешно использованы при ГЖХ-анализе гетероатомных соединений и содержащих их фракций нефти.

Бесстандартный метод ГЖХ-анализа гомологических рядов меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, с использованием нескольких стацио-

нарных жидких фаз при разных температурах, предложили Головня и Арсеньев<sup>79</sup>. Работа продолжает ранее проведенные исследования<sup>80-82</sup>. Для выяснения применимости развиваемого авторами подхода к более сложным системам соединений, типичным для нефти и ее производных, требуются серьезные дополнительные исследования.

Авторы работы<sup>83</sup> исследовали каталитическое микродесульфуривание фракции 140—220° нефти Кокайтинского месторождения Южного Узбекистана. С помощью распределительного крана микродесульфуривающий блок был включен между двумя хроматографами. На первом хроматографе, с катарометром, сульфиды разделяли в соответствии с пиками хроматограмм; через микрореактор образующиеся в нем продукты превращения сульфидов, переводились во второй хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Наилучшим катализатором десульфуривания оказался промышленный АП-56. Как показали опыты с индивидуальными сульфидом, гидродесульфуривание на этом катализаторе дает чистые углеводороды соответствующего состава и строения, не загрязняемые продуктами изомеризации или распада.

Газожидкостная хроматография является в настоящее время быстрым способом исследования индивидуального состава бензинов. Для каждой из групп органических соединений серы (меркаптаны, сульфиды, тиофены) число изомеров, выкипающих в том же интервале температур, существенно превышает число изомерных углеводородов соответствующего строения. Это затрудняет анализ по двум причинам: 1) относительные концентрации компонентов в сернистой части бензина много ниже концентраций углеводородов в углеводородной его части; 2) получение модельных соединений серы, столь необходимых для маркировки и расшифровки хроматограмм — задача большой сложности, решение которой для большинства лабораторий практически недоступно. Автором настоящего обзора, совместно с Гордадзе и Голландских<sup>84-85</sup>, было осуществлено фотохимическое метиленирование ряда индивидуальных тиаалканов и тиацикланов. Показано, что внедрение метиленовой группы, получаемой при распаде диазометана, происходит по всем С—Н-связям сульфидов. Реакция не осложняется побочными процессами, и протекает почти так же строго статистически, как с углеводородами<sup>86</sup>. Наблюдаемые небольшие отклонения в сторону снижения активности С—Н-связей у атомов углерода, смежных с атомом серы, практически не играют роли. Метиленирование индивидуальных сульфидов вполне могут быть рекомендованы в качестве эталонов при ГЖХ-анализе сульфидсодержащих фракций. О применении ГЖХ-анализа в нефтехимии см.<sup>87-89</sup>.

В качестве метода ускоренного определения группового состава органических соединений серы в нефтях, Драшел<sup>90</sup> рекомендовал своеобразный вариант реактохроматографического анализа их сульфидно-тиофеновой части. При этом исследуемый образец (в токе азота или гелия) вводится в хроматограф через микропиролитическую ячейку (при пиролизе  $t=790^\circ$ ; в присутствии  $Al_2O_3$ ,  $t=600^\circ$ ); в ней бензотиофены деалкилируются, а сульфиды образуют сероводород, частично — меркаптаны. Смесь продуктов, дифференцирующаяся в хроматографе, подается в трубку для сжигания, куда (кроме газа-носителя азота или гелия) подается кислород ( $t \sim 850^\circ$ ). Образующийся сернистый газ проходит микроулометрическую ячейку (иодометрическую), соединенную с самописцем, регистрирующим интегральную кривую ток — время. Насколько широкое распространение получил этот метод, нам неизвестно. Метод позволяет дифференцировать серу в тяжелых нефтепродуктах на принадлежащую алифатическим сульфидом, или «нетиофеном», бензотиофеном, дибензотиофеном, бензонафтоотиофеном и неоткрываемым соеди-

нениям серы. Длительность опыта около 1 часа, точность 2—3%. Результаты хорошо согласуются с ранее полученными масс-спектральным методом<sup>91</sup>.

Оригинальный «центрихроматографический» метод, в сочетании с масс-спектрометрией, предложен канадскими исследователями<sup>92</sup> для разделения малых количеств многокомпонентных систем. Принципиальная основа центрифугальной хроматографии близка к жидкостной хроматографии под давлением. По-видимому, метод пока не нашел применения в исследовании нефтей и нефтепродуктов. Представляет интерес ротационная цилиндрическая тонкослойная хроматография, примененная Сендерсом и Снайдером<sup>93</sup>. Применение тонкослойной хроматографии к органическим соединениям серы рассмотрено Карауловой<sup>94</sup>.

Полезным подсобным методом разделения компонентов нефти зарекомендовала себя гель-хроматография<sup>95—96</sup>. Этот вид хроматографии включен в качестве конечного в упомянутые выше<sup>66, 67</sup> многокаскадные схемы разделения нефти, принятые Американским нефтяным институтом и Горным Бюро США. Этим работам предшествовало тщательное исследование Колемена с сотр.<sup>99</sup> по использованию гель-проникающей хроматографии в применении к высококипящим компонентам нефти.

Характеристики состава фракций нефти, получаемые разными методами, и определение строения их компонентов могут быть даны на основании хроматографического анализа только для наиболее низкокипящих фракций. Более высококипящие фракции требуют применения дополнительных химических и физических методов исследования. Среди последних в настоящее время наиболее информативной оказалась масс-спектрометрия. Некоторые из вариантов масс-спектрометрии удалось объединить с хроматографией в единых хромато-масс-спектрометрических установках, работающих особенно эффективно в сочетании с интегрирующими счетно-решающими устройствами.

В настоящем обзоре нет возможности останавливаться на успехах инструментальной и вычислительной техники, связанных с развитием хроматографии и масс-спектрометрии. Все же некоторые из работ следует упомянуть. Робинсон и Кук<sup>100</sup> подробно рассмотрели применение масс-спектрометрии низкого разрешения к исследованию группового состава ароматических фракций нефти и смогли идентифицировать в них три главные группы соединений, каждая из которых в свою очередь дифференцировалась на семь подгрупп. В числе последних — дибензофураны, бензо-, дибензо- и нафтобензотиофены. Северин с сотр.<sup>101</sup> исследовали применение к высшим фракциям нефти масс-спектрометрии при 10 эв в сочетании с ионизацией поля. Недавно Анбер и Абирт<sup>102</sup> вновь детально рассмотрели масс-спектрометрию с ионизацией поля в применении к вакуумным дистиллятам (176—360°). При этом был использован прибор с многоканальной записью и автоматическим интегрированием. Авторы считают, что основным достоинством метода является снижение глубины распада, что приводит к упрощению спектров компонентов, особенно важному для анализа поликомпонентных систем. Рассмотрены вопросы о применении масс-спектрометрии с ионизацией поля к исследованию веществ, меченных многими авторами; при этом снимаются погрешности, вызываемые изотопными эффектами и артефактами фрагментации. Метод рекомендован для исследования биогенных систем сложного состава. Можно полагать, что он окажется весьма полезным при изучении гетероатомных компонентов тяжелой части нефти, битумов и органического вещества донных осадков современных морей и озер.

Недавно в работе<sup>103</sup> были высказаны соображения в пользу применения циклотронной масс-спектрометрии к анализу веществ с ультранизкой упругостью пара. При должном развитии новый метод поможет в изучении смолистых и асфальтеновых фракций нефти, в которых концентрируется большинство ее гетероатомных компонентов. Галлегос с сотр.<sup>104</sup> дали описание детального хромато-масс-спектрометрического анализа высокого разрешения на примере исследования продуктов пиролиза (установлено присутствие в них 152 углеводородов, 8 циклических и 5 ациклических диенов и 18 неидентифицированных соединений).

Бродский с сотр.<sup>105-107</sup>, Хмельницкий<sup>108</sup> получили ряд новых данных по характеристике индивидуальных гетероатомных соединений, в первую очередь сульфидов<sup>105-108</sup>. Бродским с сотр.<sup>109</sup> дано описание масс-спектрометрического анализа ароматических углеводородов и сернистых соединений, при их совместном присутствии в нефтяных фракциях; дано распределение их на 23 группы по гомологическим рядам  $C_nH_{2n-x}$  и  $C_nH_{2n-y}S$  с четными значениями  $x=6-24$  и  $y=4-22$ . Приведены относительные сечения ионизации рассматриваемых соединений. Хмельницкий с сотр.<sup>110</sup> описали масс-спектрометрический анализ азотистых оснований нефти, состава  $C_nH_{2n-z}$  с нечетными значениями  $z=9; 11; 13$ .

Общее рассмотрение основ масс-спектрометрического изучения азотистых гетероциклических соединений дано в диссертации Ключева<sup>111</sup>. Метод масс-спектрометрии азотистых и сернистых соединений по осколочным ионам был использован<sup>112</sup> при изучении нефтей Таджикской депрессии (Южн. Узбекистан). В работе развит метод анализа по молекулярным ионам для сернистых соединений с молекулярными массами от 350 до 600, с подразделением их на семь групп, отличающихся степенью водородной ненасыщенности. Рассмотрению масс-спектров бициклических гетероциклических соединений посвящена работа Мальцевой<sup>113</sup>. Разработка методов масс-спектрометрического и хромато-масс-спектрометрического анализа азотистых оснований горючих ископаемых выполнена Поповым<sup>114</sup>. Подобные сравнительные исследования представляют несомненный интерес, так как последние работы<sup>115</sup> показали близость состава продуктов, получаемых из каменных углей современными мягкими способами, к составу тяжелой части нефти.

Бродский с сотр.<sup>116</sup> подчеркивают, что при исследовании состава столь сложных продуктов, как дистилляты нефти, кроме данных хроматографии и масс-спектрометрии, полезны данные, получаемые ранее разработанными и более простыми методами. Сопоставления данных этих двух групп методов позволяют существенно уточнить оценку структурно-группового состава и строения изучаемых продуктов. О развитии масс-спектрометрии, в сочетании с подробными корреляциями, применительно к анализу гетероатомных компонентов нефтей, углей, сланцев и продуктов их переработки см. в<sup>117</sup>.

Полякова с сотр.<sup>118</sup> рассмотрела возможности масс-спектрометрии высокого разрешения для идентификации и количественного определения производных тиацикланов и тиофенов разной степени цикличности. С помощью спектрометрии дефектов масс осуществлен анализ нефтяных фракций в интервале масс 400—650. Авторами<sup>118</sup> разработана оригинальная система расчета состава мультиплетов и составлены таблицы масс молекулярных ионов для рядов соединений остаточных фракций нефти.

За последние годы масс-спектрометрии посвящен ряд монографий, например<sup>119</sup>. Это позволяет далее не останавливаться на этих методах. Интересную информацию о строении и свойствах гетероатомных ком-



понентов нефти может дать применение метода протонного магнитного резонанса. К сожалению, до сих пор он не получил должного развития, несмотря на то, что Клаттер с сотр.<sup>120</sup> еще в 1972 г. указали на вероятность создания методов группового ЯМР-анализа, подобных групповым методам масс-спектрометрического анализа. В это же время в работе<sup>121</sup> использована ЯМР-спектроскопия для определения содержания кислот и оснований в органических веществах. В работах<sup>122-124</sup> метод протонного магнитного резонанса был использован при исследовании структурно-групповых характеристик азотистых оснований нефтей Сахалина. Метод ПМР-спектроскопии дал ценные сведения о примеси к азотистым основаниями кислородных соединений, содержащих фурановое кольцо (не исключено присутствие *бис*-арилловых эфиров)<sup>122</sup>, и о порядке расположения колец в трициклических системах, для которого установлена большая вероятность углового сочленения, чем *пери*-сочленения.

Можно предполагать, что в сочетании с современными счетно-аналитическими устройствами, ПМР-спектроскопия в ближайшем будущем займет должное место в исследовании нефтепродуктов. Сведения о гомологии и степени цикличности, даваемые масс-спектрометрией, при этом пополнятся характеристикой расположения и подвижности атомов водорода, находящихся в прямой связи с реакционной способностью компонентов нефти.

#### IV. СУЛЬФИДЫ И ТИОФЕНЫ НЕФТИ

В 1966 г. Смит<sup>125</sup> опубликовал оригинальный и изящный обзор сведений о качественном и количественном составе сырых нефтей. Здесь впервые была признана количественная равноценность углеводородной и неуглеводородной частей нефти. Однако сведения о гетероатомных соединениях нефти, особенно о высококипящих, были недостаточны для определения правильного соотношения отдельных групп. Подробный обзор работ, выполненных по теме 48А американского нефтяного института за 20 лет с 1948 г. по 1968 г., составлен группой исследователей под руководством Томпсона<sup>126</sup>. Вначале был исследован групповой состав серусодержащих соединений вакуумного дистиллята нефтей семнадцати месторождений. Определялось содержание: 1) свободной серы, 2) сероводорода; 3) дисульфидов; 4) меркаптанов; 5) и 6) двух групп сульфидов и 7) «остаточной серы», по методике Болла<sup>127</sup>, причем указано, что она дает искаженные данные за счет соосаждения компонентов при их удалении групповыми реагентами (подробнее об этом см.<sup>128</sup>). В результате было установлено, что при монотонно возрастающем содержании серы в вакуумных дистиллятах качественный состав сернистых соединений в них близок, но количественные соотношения групп резко изменяются, не коррелируясь ни с общим содержанием серы в нефти, ни с ее содержанием в дистилляте. Уникальны дистилляты нефти Гольдсмит, в которых содержание свободной серы достигает 42,5% и Дип Ривер, где содержание меркаптанов — 46%. В дистилляте нефти Вильме на долю сульфидов приходится 42%. Максимум остаточной серы 80%, обнаружен в дистилляте нефти Хайдельберг. В качестве основного объекта исследований была выбрана нефть Вессон (Техас). В ее фракциях, выкипающих до 250°С, в результате использования многокаскадных схем разделения, хроматографии, комплексообразования, масс-спектрометрии и др., были идентифицированы: 47 меркаптанов (в том числе 6 нафтенного ряда и 1 — ароматического); 38 диалкилсульфидов; 5 алкилциклоалкилсульфидов; 4 алкил-арилсульфида; 21 тиацклан; 18 тиаинданов; 2 дисульфид; 22 бензотиофена; 2 тиенотио-

фена; 2 дибензотиофена — всего 160 соединений. При этом не найдены алкилтиофены (11 представителей этого ряда открыто в вильмингтонской нефти). Количественная оценка содержания дана 44 индивидуальным соединениям. По проекту 48А за рассматриваемый период опубликовано 58 статей; часть этого материала рассмотрена в монографии Карауловой<sup>129</sup>.

В этот же период времени детальные исследования органических соединений серы, присутствующих в нефтях Урало-Волжского нефтяного района, выполнены Оболенцевым с сотр.<sup>130–133</sup> и Вяхиревым с сотр.<sup>134</sup>. В этих нефтях установлено присутствие меркаптанов и большого числа сульфидов. Среди последних, в легких фракциях сосредоточены тиаалканы, в высших — тиацикланы. В ромашкинской нефти идентифицированы<sup>134</sup> тиофен, метил- и диметилтиофены. Обзоры этих работ даны Криволаповым<sup>135</sup> и Аллилуевой<sup>136</sup>. В последней работе сделан расчет удерживания ряда сульфидов для ГЖХ.

Бейко и Гусинская<sup>137</sup> продолжили изучение температур кипения и величин удерживания изомерных тиацикланов. Данные этой работы помогли Бейко<sup>138</sup> исследовать состав бензино-керосинового дистиллята нефти месторождения Кокайты. Полученные результаты хорошо согласуются с серией работ посвященных изучению средних фракций нефтей южного Узбекистана (Таджикской депрессии). Наиболее подробное исследование фракции 200–400° сборной южноузбекской нефти (месторождений Хаудапе, Ляльмикар и Кокайты), в процессе которого усовершенствован ряд методик, дано в работе<sup>139, 140</sup> \*. Параллельно нашим работам исследование сульфидов индивидуальных нефтей Хаудаг и Кызыл-Тумшук проводили в Институте химии АН Тадж.ССР<sup>142</sup>. В Ташкенте вновь вернулись к исследованию нефти месторождения Кокайты и Ляльмикар<sup>143</sup>. О масс-спектрометрическом исследовании<sup>142</sup> мы упоминали в предыдущей главе. Это исследование впервые охватило более тяжелую часть нефтей Таджикской депрессии (Южн. Узбекистан). Часть материалов рассмотрена в монографиях<sup>129, 144, 145</sup>. Следует подчеркнуть региональную общность качественного состава нефтей, принадлежащих к Таджикской депрессии Южного Узбекистана. Для углеводородов нефти это явление известно давно. Для органических соединений серы оно обнаружено исследованиями последних лет.

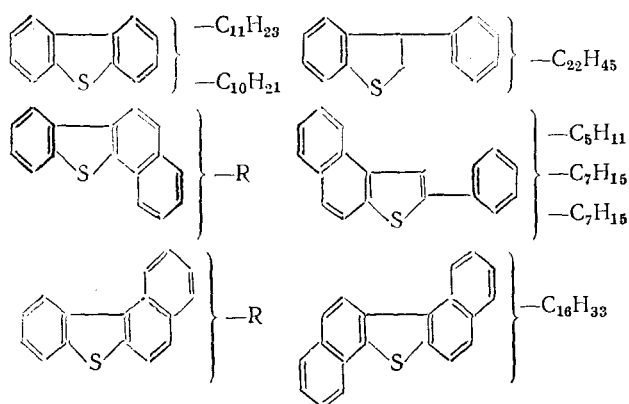
Нефти Южного Узбекистана характеризуются ничтожным содержанием легких фракций и практически полным отсутствием меркаптанов и дисульфидов. Сульфиды фракции 200–400° С представлены преимущественно рядами тиацикланов<sup>139</sup> со степенью цикличности от 1 до 5. Преобладают тиамонцикланы (60%), с числом атомов углерода от 7 до 21 на молекулу. Тиофены этой фракции так же охватывают серии соединений, со степенью цикличности от 1 до 4. Основная масса представлена бензотиофеном (~33%) и конденсированными циклоалкил- и дициклоалкилбензотиофенами (примерно по 21% каждого). Довольно значительно (около 16%) содержание алкил-тиофенов.

Порядки величин, найденных в более поздних работах с нефтями Южного Узбекистана<sup>142, 143</sup>, близки к полученным нами<sup>139</sup>. Различия в отборе фракций и деталях методики не позволяют провести сопоставление количественных данных, полученных в этих трех работах, и оценить тонкие различия в компонентном составе сернистых соединений индивидуальных нефтей. Существенным представляется различие в содержании тиаинданов в нефтях этих месторождений: Кызыл-Тумшук — 12%; Хаудаг — 9%; Джар-Курган — 1–4%<sup>142</sup>; Ляльмикар — 3,3%; Ко-

\* Совсем недавно этот материал детально рассмотрен в<sup>208</sup>.

кайты — 5%<sup>143</sup>; смесь нефтей Хаудаг, Ляльмикар, Кокайты — 4,5%<sup>139</sup>. Если эти данные подтвердятся, то нефть месторождения Кызыл-Тумшук следует собирать отдельно, специально для выделения тиаинданов, представляющих особый интерес.

В нефти из Джар-Кургана (фракции 150—350°) после извлечения азотистых соединений масс-спектрометрически, с помощью ИК-спектроскопии установлено<sup>142</sup> присутствие сложных бензотиофеновых соединений, вероятное строение которых выражено формулами:



где  $R = C_{19}H_{39}, C_{21}H_{43}, C_{23}H_{47}$

Гальперн с сотр.<sup>146</sup> исследовали структурно-групповой состав сернистого концентрата из масляного дистиллята 350—370° С. нефти ромашкинского месторождения. Хроматографией на силикагеле выделена фракция  $C_{21} - C_{24}$ ; содержание  $S_{\text{общ}} - 6,00\%$ ,  $S_{\text{R,S}} - 2,00\%$ ;  $n_D^{20} = 1,4643$ . Окислением перекисью водорода и последующей регенерацией (восстановление алюмогидридом лития), аналогично ранее примененному в работе<sup>139</sup>, получены сульфиды из сульфоксидов, окисленных перекисью водорода в уксусной кислоте, в уксусном ангидриде и остаточные. При этом установлено некоторое снижение селективности относительно наблюдаемого при окислении в уксусной кислоте нижекипящих дистиллятов: в оксидате существенно возрастает доля тиофеновых соединений. При повторном окислении в уксусном ангидриде в оксидат полностью переходят арилалкилсульфиды и тиаинданы. Сумма сульфидов, полученных двухстадийным окислением, больше суммы сульфидов, получаемой при одностадийном окислении (сразу в уксусном ангидриде). Если окисление ограничить только первой стадией (с уксусной кислотой), все насыщенные сульфиды полностью переводятся в сульфоксиды, но большая часть тиаинданов и арилсульфидов остается в рафинате. Полученные сульфиды анализировали масс-спектрометрически. Всего сульфидов во фракции найдено 14%, тиофенов 55%, распределение их на подгруппы см.<sup>146</sup>.

Сульфиды нефти Арланского месторождения были выделены из фракции 170—310° С<sup>147</sup>. Их очистка и рекстрация серной кислотой была завершена масс-спектрометрическим исследованием состава<sup>148</sup> концентратов, полученных обработкой 86%-ной серной кислотой, последующей экстракцией 91%-ной кислотой, и хроматографическим разделением на узкие фракции.

Серия фундаментальных работ по изучению состава и строения сульфидов керосиновых и газойлевых фракций арланской нефти проведена Никитиной с сотр.<sup>52, 149-151</sup>. Средние молекулярные массы диалкил-

сульфидов и алкилциклоалкилсульфидов выше средних молекулярных масс тиамон- и тиациклянов; средняя молекулярная масса бензотиофенов ниже средней молекулярной массы алкил- и циклоалкилтиофенов. В работе<sup>55</sup> показано, что повышение концентрации серной кислоты при извлечении сульфидных концентратов из дистиллятов нефти приводит к некоторому повышению доли экстрагируемых сульфидов и тиантенов, и к заметному повышению средней молекулярной массы всех компонентов экстрактов. По-видимому, это явление связано с ростом гидрофобности сульфидов, с увеличением их молекулярной массы, и с падением степени диссоциации моносольватов ониевого комплекса сульфидов с серной кислотой при повышении ее концентрации. Сопоставление данных о составе сульфидов, извлекаемых из фракций арланской нефти, с соответствующими сульфидами ромашкинской и южноузбекистанской нефтей, свидетельствует о большом их сходстве. Сделанный в работе<sup>27</sup> вывод о первоочередном извлечении тиаалканов и алкилциклоалкилсульфидов серной кислотой пониженной концентрации в работе<sup>55</sup> оспаривается. По-видимому, при первоначальных исследованиях техника масс-спектрометрии была еще недостаточно совершенна для определения малых концентраций высших тиаалканов, характеризующихся равномерным распределением по массам<sup>208</sup>.

Описание опытно-промышленной установки для получения концентратов сульфидов из дистиллятов нефти дано в работе<sup>153</sup>. Было проведено исследование полученных концентратов арланской нефти<sup>154</sup>, путем комплексообразования с  $\text{AgNO}_3$  и с тиокарбамидом, с термодиффузионным фракционированием и масс-спектрометрическим анализом. В этой работе показана малая эффективность аддуктообразования сульфидов средних фракций нефти с тиокарбамидом для их дифференциации на структурно-различные группы. Термодиффузия позволяет снизить концентрацию полициклических сульфидов и сконцентрировать их в последних фракциях. Малая эффективность этого метода вряд ли позволяет надеяться на широкое применение термодиффузии сульфидов. В том же направлении гораздо эффективнее использование газожидкостной хроматографии под повышенными давлениями. В работе<sup>154</sup> показано, что тиамонцикланы имеют в среднем три алкильных заместителя, тиацикляны — два, причем только один из них с длинной цепью, содержащей от 2 до 8 атомов углерода. Длиной цепи в основном определяется распределение подгрупп сульфидов по массам. Эти результаты вполне согласуются с ранее полученными<sup>140, 208</sup> для соответствующих сульфидов из дистиллята южноузбекистанской нефти.

Последние исследования сульфидов западносибирских нефтей, Западно-Сургутского и Самотлорского месторождений<sup>30, 31, 154, 155</sup> подтвердили представление о близости состава сульфидов безмаркаптановых нефтей. В<sup>155</sup> сопоставлены данные для однотипно полученных и одинаково изученных арланской, западно-сургутской и самотлорской нефтей. Во всех дистиллятах 190—360°С на долю тиациклянов приходится 85—90% от суммы сульфидов. Относительное содержание моно-, би- и полициклянов варьирует в пределах 50—58; 20—23; 9—14%, соответственно. В концентратах присутствуют: алкил-, циклоалкил-, бензо-, дибензотиофены и конденсированные нафтенбензотиофены. Относительные их концентрации для самотлорской нефти (с меньшим общим содержанием серы), отличают ее от высокосернистых нефтей, в частности, — от южноузбекистанских и арланской, рассмотренных выше.

Подробному изучению высококипящих фракций пяти индивидуальных нефтей посвящена серия работ, выполненных Томпсоном с сотр.<sup>157—161</sup>. Краткое изложение этих работ опубликовано в<sup>162—166</sup>, а общее их

резюме дано в <sup>167</sup>. Жидкостной хроматографией под давлением из дистиллятов с помощью анионита *Amberlyst A-29* извлекали кислые компоненты, катионита *Amberlyst A-15* — основные, и хлорным железом — нейтральные азотистые соединения (предварительно из сырой нефти были удалены твердые парафины, которые отдельно подвергали масс-спектральному анализу). Освобожденные от вышеперечисленных соединений дистилляты анализировали и подвергали препаративной жидкостной хроматографии над силика-алюмогелем, для разделения на четыре фракции: насыщенные, моно-, ди- и полиароматические. Фракции насыщенных соединений поступали непосредственно на масс-спектральный анализ, а ароматические после дополнительного гель-хроматографического разделения. В табл. 4 приведены данные, характеризующие выход и состав дистиллятов, рафинатов и семи фракций. Видно, что основная масса серы концентрируется вместе с би- и полиароматическими соединениями. Анионаты, катионаты и хлорное железо извлекают из дистиллятов 370—535° около 5% соединений (исключение — калифорнийская нефть, дающая до 16,5%). Все три сорбента извлекают также нейтральные соединения серы, в большинстве случаев в количествах, соизмеримых с соединениями азота. Сравнительно высокая концентрация серы в этих экстракционных фракциях не играет существенной роли в общем балансе серы, так как выход их мал. Изучение серусодержащих компонентов экстрактов представляет большую сложность, и пока недоступно для расшифровки масс-спектрометрическими методами. По-видимому, в них присутствует немало соединений, содержащих по два и более гетероатомов на молекулу, в том числе атомов кислорода, притом в достаточно высоких концентрациях. Это отличает их от основной массы монофункциональных органических соединений серы, переходящих вместе с парафино-нафтеновыми фракциями, и сближает с полярным полиароматическим концентратом.

Содержание азота и серы в парафино-нафтенной фракции мало, однако, несмотря на малые концентрации соответствующих гетероатомных соединений, следует не забывать о том, что на долю этих насыщенных фракций приходится обычно от 37 до 74% исходных дистиллятов. Для последних характерно сравнительно монотонное снижение выходов групп углеводородов от 41 до 25% при увеличении степени их цикличности от 0 до 6. Исключением в рассматриваемой серии нефтей является Вильмингтонская нефть, в насыщенной фракции которой содержание алканов всего 13,5%, моноцикланов 15,8% и бицикланов 14,0%; содержание трицикланов уже несколько выше — 15,8%, а тетрацикланы представлены необычным максимумом — 25,9%, содержание пентацикланов 9,2%, что заметно превышает среднее для остальных нефтей (6%). Пока, нет данных о природе соединений серы, оставшихся в насыщенной парафино-нафтенной части рафината.

Распределение основных групп соединений по ароматическим фракциям дано в табл. 5. Из табл. 5 видно, что сульфиды и тиофены исследованных нефтей концентрируются преимущественно во фракции полиароматических соединений. Содержание отдельных групп сераорганических соединений отличается большим разнообразием. Велико различие в их суммарном содержании: от приблизительно 20% в реклюзской до близкого к 100% для гач-саранской. В ароматические фракции попадают пока неопределяемые гетероатомные соединения кислорода и азотосодержащие. В нефти Гач-Саран относительно много компонентов, содержащих более одного атома серы на молекулу, что снижает точность количественной оценки общего содержания в ней сераорганических соединений. Различая в качественном составе под-

ТАБЛИЦА 4

Выход \* дистиллятов 370—535° С, его хроматографических фракций и их элементный состав, вес.% (по данным 167)

Исходная нефть	Выход и состав дистиллята	Извлечено			Выход и состав рафината	Парафинонафтен- вые фракции	Моноароматичес- кие фракции	Биоароматические фракции	Полиаромати- ческие + ГАС
		анионитом	катионитом	FeCl <sub>3</sub>					
Прадос-Бей (Аляска)	21,630a	2,840z	2,460z	0,900z	93,800z	48,310z	16,980z	11,910z	16,600z
	0,191b	2,346b	2,935b	2,095b	0,080b	0,014b	0,010b	0,025b	0,210b
	0,170z	0,940z	2,590z	2,050z	1,130z	0,080z	0,100z	2,520z	3,920z
Гач Саран (Иран)	19,670a	1,710z	2,120z	1,170z	95,000z	48,490z	16,830z	11,700z	17,980z
	0,223b	2,290b	3,498b	2,577b	0,083b	0,013b	0,013b	0,027b	0,320b
	1,850z	1,602z	2,380z	3,490z	1,940z	0,080z	1,040z	3,910z	5,920z
Свен Хилс (Канада)	18,350a	1,770z	2,190z	0,460z	95,580z	65,940z	12,550z	6,270z	10,820z
	0,147b	2,641b	2,799b	3,716b	0,034b	0,018b	0,027b	0,025b	0,231b
	0,280z	0,730z	1,850z	3,460z	0,240z	0,010z	0,100z	0,700z	1,830z
Вильмингтон (США)	24,690a	5,580z	6,770z	4,230z	88,410z	36,910z	16,810z	12,360z	17,330z
	0,458b	1,407b	3,329b	2,592b	0,071b	0,007b	0,017b	0,007b	0,288b
	1,580z	1,400z	1,230z	1,740z	1,600z	0,090z	1,020z	2,810z	4,600z
Риклюз (США)	18,580a	1,350z	1,150z	0,930z	96,570z	74,120z	11,270z	5,060z	6,120z
	0,069b	1,569b	2,229b	2,640b	0,043b	0,010b	0,001b	—	0,100b
	0,120z	0,410z	0,120z	2,190z	0,220z	0,040z	0,100z	0,490z	2,020z

\* а — выходы на нефть; z — выходы на дистиллят, б — содержание азота и z — содержание серы в продуктах а и z.

групп соединений, открытых в пяти исследованных дистиллятах, еще больше, чем различия в их суммарном содержании.

Дальнейшее изучение гетероатомных соединений нефти, в частности — сульфидов и тиофенов, требует развития химических методов их дифференциации на подгруппы. Дифференциация этих соединений по реакционной способности представляет не только теоретический, но и большой практический интерес.

ТАБЛИЦА 5

Распределение сульфидов (С), тиофенов (Т) и ароматических соединений серы не установленного строения (А) дистиллятов 370—535° С, в вес.% по хроматографическим фракциям (по данным<sup>167</sup>)

Исходная нефть	Группы соединений	Моноароматические фракции	Биароматические фракции	Полиароматические фракции + ГАС	Суммы С, Т, А
Прадхое-Бей (Аляска)	С	0,08	5,06	21,37	26,91
	Т	2,31	21,34	14,42	38,07
	А	0,58	0,00	3,27	3,85
Гач-Саран (Иран)	С	0,76	9,96	47,73	58,45
	Т	6,95	31,23	21,07	59,25
	А	3,66	0,00	1,38	5,04
Свен Хиллс (Канада)	С	0,02	0,00	6,18	6,20
	Т	2,05	5,07	14,80	21,92
	А	1,00	1,34	0,19	2,53
Вильмингтон (США)	С	0,50	15,36	36,52	52,40
	Т	6,10	19,70	16,73	42,53
	А	3,23	0,67	1,86	5,76
Риклюз (США)	С	3,54	0,00	0,00	3,54
	Т	1,55	0,96	7,90	10,41
	А	0,00	4,24	2,66	6,90

Сопоставление данных отечественных и зарубежных исследователей отчетливо показывает довольно существенные различия не только в общем содержании сульфидов и тиофенов в нефтях разных месторождений, но и в распределении их по подгруппам разного строения. Естественно, что для использования сульфидов и тиофенов в качестве сырья для химической переработки нефти необходимо учитывать эти различия.

## V. ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ НЕФТИ

Еще на ранних стадиях исследований в области химии сульфидов средних фракций нефти<sup>168, 169</sup> мы убедились в существенных различиях окислительных потенциалов сульфидов, других групп сернистых соединений и углеводородов, что позволило реализовать окисление сульфидов до сульфоксидов перекисью водорода в мягких условиях, с высокой степенью селективности. Перевод сульфидов в сульфоксиды резко меняет полярность функциональной группы. Нейтральные в обычных условиях, сульфоксиды в оксидатах нефтяных дистиллятов являются явно выраженными основаниями, что позволяет легко отделить их от прочих групп соединений, как хроматографией на крупнопористых силикагелях, так и кислотной экстракцией<sup>170, 171</sup>. Влияние дифференцирующего растворителя — уксусного ангидрида, в сопоставлении с окислами в среде уксусной кислоты исследовано<sup>172</sup> на растворах индивидуальных сульфидов разного строения. Установлено, что глубина окисления ароматических сульфидов в среде уксусного ангидрида втрое больше, чем в

среде уксусной кислоты. Добавление хлорной кислоты резко повышает скорость гомогенного окисления сульфидов до сульфоксидов в среде уксусного ангидрида.

Гетерогенно-эмульсионное окисление сульфидов до сульфоксидов в присутствии хлорной кислоты<sup>173</sup> позволило осуществить одностадийный процесс получения сульфоксидов из дистиллятов сернистых нефтей, в которых перхлораты сульфоксидов нерастворимы. При этом селективность процесса, за счет ускорения основной реакции, резко возрастает. Процесс применим к получению индивидуальных сульфоксидов из сульфидов и к очистке методом переосаждения сульфоксидов, полученных другими способами. Следует при этом помнить, что перхлораты низших сульфоксидов взрывоопасны. Перхлораты сульфоксидов  $C_6$  и выше не так опасны, но все же рекомендуется их сразу по получении гидролизовать водой и водными растворами щелочей, после чего выделенные сульфоксиды могут быть высушены обычными путями.

Основным способом получения сульфоксидов считали гетерогенно-эмульсионное окисление сульфидов, присутствующих во фракциях нефти, без их предварительного выделения, или выделенных в виде сернисто-ароматических концентратов. Способ впервые был предложен нами<sup>174</sup> и затем существенно детализирован и усовершенствован<sup>175-178</sup>. Для разработки технологии мы остановили свой выбор на пенных реакторах и реализовали способ получения сульфоксидов в оригинальном пенно-эмульсионном режиме<sup>179</sup>. Технологическая разработка была выполнена в лабораторном и в укрупненном масштабе на установке непрерывного действия в работах Хитрика с сотр.<sup>180, 181</sup>. Результаты, полученные Хитриком, очень хорошо совпали с полученными ранее Бардиной<sup>177</sup> на небольших лабораторных приборах периодического действия. Используемая в этих опытах колокольчатая мешалка Витта создавала режим, близкий к пенно-эмульсионному. Специальными опытами было установлено, что в принятых условиях воздух ведет себя как инертный газ, не участвуя в реакции. Окончательная отработка технологии получения сульфоксидов из дистиллятов и сернисто-ароматических концентратов была выполнена на укрупненных установках непрерывного действия (в металле). Основные лабораторные данные, полученные при окислении фенольного и сернокислотного экстрактов фракции 275—350° арланской нефти перекисью водорода в пенноэмульсионном режиме, приведены в сообщении Загряцкой с сотр.<sup>182</sup>. Результаты в основном совпали с данными, ранее полученными на лабораторных и крупнолабораторных установках. Показано преимущество сернокислотных экстрактов сульфидов перед фенольными. Селективность процесса окисления в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты выше, чем в присутствии серной. В пенно-эмульсионном режиме особое внимание следует обращать на кратность вспенивания, с соблюдением размеров средних сечений пузырьков, определяющих суммарные поверхности раздела фаз — жидкость — газ и жидкость<sub>1</sub> — жидкость<sub>2</sub>.

Недавно опубликованы<sup>183</sup> данные о кинетических закономерностях процесса окисления сульфидов в дистиллятах нефти перекисью водорода в пенно-эмульсионном режиме до сульфоксидов. Показано, что скорость процесса может быть выражены уравнением:

$$V = 1,42 \cdot 10^7 T^{1/2} \exp\left(-\frac{16200}{RT}\right) \cdot C_{R_2S} C_{H_2O_2}$$

Порядок реакции и по сульфиду, и по перекиси водорода равен 1, суммарный = 2;  $\bar{E} = 16,2$  ккал/моль. Существенная часть вышеперечислен-



ных работ изложена в диссертации Хитрика<sup>184</sup>; исследования Масагутова с сотр. на пилотных установках см.<sup>209</sup>

Следует отметить опыты по замене перекиси водорода в процессах получения сульфоксидов органическими гидроперекисями в присутствии органических кислот<sup>185, 186</sup>. Окисление перекисью изопропилбензола в полтора — два раза глубже, чем гидроперекисями *трет*-амила и *трет*-бутила. Каталитическое ускорение окисления сульфидов пропорционально силе используемых карбоновых кислот.

Естественно было распространить окисление сульфидов в сульфоксиды на следующую стадию — окисления до сульфонов. Особый интерес представляла проверка возможности постадийного и одноступенчатого окисления. Последнее проводилось давно и не давало удовлетворительных результатов, что связано с эндотермичностью перехода сульфоксид — сульфон в отличие от экзотермической реакции сульфид — сульфоксид. При двухстадийном окислении нефтяного дистиллята вместе с сульфоксидами удаляется ряд примесей, осмоляющихся при жестком окислении. Получаемый рафинат практически не содержит сульфидов и сульфоксидов. При повторном окислении он дает смесь сульфонов, среди которых преобладают бензотиофенсульфоны с примесью трициклических сульфонов разных рядов (вероятнее всего, дибензотиофены, нафто-тиофены, нафто-, бензо- и бензонафто-тиофены)<sup>187</sup>. Большой интерес представляет окисление насыщенных сульфоксидов до сульфонов<sup>188</sup>. Авторами найдены оптимальные условия окисления концентратов нефтяных сульфоксидов перекисью водорода в пенно-эмульсионном состоянии, в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Переход сульфоксид → сульфон на 95—96% реализуется за 15 минут.

Нефтяные сульфоксиды являются хорошими перспективными экстрагентами и флотореагентами для гидрометаллургии цветных и редких элементов<sup>189, 210</sup>. Никитин с сотр.<sup>190</sup> сообщили о выделении и характеристике 32-х комплексов сульфоксидов (полученных из сернокислотного концентрата сульфидов фракции 190—360° арланской нефти) с нитратами и некоторыми хлоридами Mg, Ca, Zn, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Bi, UO<sub>2</sub>, Ga. Низкочастотный сдвиг характеристической частоты сульфоксидной группировки ( $\nu=1040\text{ см}^{-1}$ ) использован для характеристики донорно-акцепторной связи в этих комплексах. Значение  $\Delta\nu_{\text{so}}$  максимально для хлоридных комплексов железа и хрома ( $\Delta\nu=95\text{ см}^{-1}$ ) и для меди —  $\Delta\nu=90\text{ см}^{-1}$ ; в нитратах максимум приходится на хром —  $\Delta\nu=110\text{ см}^{-1}$ , для железа, висмута и уранилнитрата  $\Delta\nu=95\text{ см}^{-1}$  для меди  $\Delta\nu=83\text{ см}^{-1}$ . Показано, что, независимо от способа получения комплексов, преимущественно выделяются безводные сольваты, при этом происходит вытеснение воды из координационной сферы ионов и замещение ее на сульфоксиды. Предполагается, что в некоторых комплексах сульфоксиды находятся как во внутренней, так и во внешней сферах, например, в  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}$  (нефтяной сульфоксид). В докладе<sup>191</sup> рассмотрена зависимость экстракционной способности сульфоксидов от строения молекул экстрагентов. Показано, что экстракция солей металлов сульфоксидами идет по гидратно-сольватному и сольватному механизмам из водных растворов соляной, азотной и серной кислот и из смешанных сред. Экстракция металлов сульфоксидами из солянокислых сред подробно рассмотрена в<sup>192</sup>. Здесь же впервые показано преимущественное извлечение циклических сульфоксидов уранилнитратом из смесей их с алифатическими сульфоксидами.

В работе<sup>193</sup> сульфоксиды использовали для экстракционно-гравиметрического определения ниобия и тантала. Во всем интервале кон-

центраций; показано, что определению не мешают примеси Mg, Al, Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Sn, Pb.

В работе Рафикова и Никитина<sup>194</sup> рассмотрена возможность использования сульфоксидов и их комплексов с солями металлов в качестве жидких фаз и газожидкостной хроматографии для разделения насыщенных и непредельных углеводородов. Наиболее эффективны комплексы с  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  (комплексы с переносом заряда). На базе комплексов сульфоксидов с  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и др., добавляемых к полиметилметакрилатам и к полистиролам, удалось получить окрашенные органические стекла повышенной термостойкости.

В работах<sup>195, 196</sup> исследовано извлечение органических кислот с помощью сульфоксидов, рассмотрены некоторые вопросы их экстрактивного разделения.

Кроме непосредственного использования сульфидов и сульфоксидов в гидрометаллургии и в химии полимерных материалов, было интересно глубже исследовать химические превращения сульфидов и сульфоксидов нефтяного происхождения. В органической химии большинство этих веществ до сих пор было мало изучено или вовсе неизвестно. Это потребовало параллельно изучить ряд реакций на индивидуальных соединениях, моделирующих нефтяные.

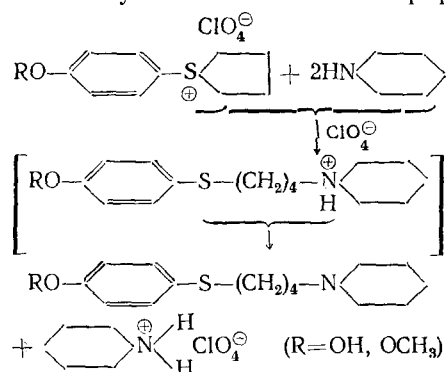
Упомянутая ранее работа<sup>172</sup> по получению сульфоксидов в среде уксусного ангидрида, привлекла наше внимание к реакции Пуммерера, изученной Корнером и Кайзером<sup>197</sup>. В работе<sup>198</sup> мы показали, что главным направлением превращения диалкилсульфоксидов  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{12}$  при нагревании с уксусным ангидридом является образование  $\alpha$ -непредельных сульфидов (смесь *цис*- и *транс*-изомеров). Реакция сопровождается побочным процессом — сульфон-сульфидной перегруппировкой сульфоксидов. Получаемые  $\alpha$ -непредельные сульфиды легко присоединяют диэтилдитиофосфорную кислоту, образуя стабильные бифункциональные производные насыщенных сульфидов —  $\alpha$ -тиоамил-ди-О-этилдитиофосфаты.

Как показано выше, в составе сульфидов средних фракций нефти в наивысшей концентрации присутствуют тиамоноцикланы и затем — тиабицикланы. Проведение реакции Пуммерера с этими сульфоксидами дало только непредельные сульфиды, тогда как реакции с индивидуальными веществами<sup>199</sup> дали разные результаты: наиболее близкая модель — 2-метил-1-декалинсульфоксид, дала тот же результат — превращение сульфоксида в  $\alpha$ -непредельный 2-метил-1-тиаокталин; полароматический 6-метил-1-тиахроман-сульфоксид дал в качестве основного продукта 1,2-ацетокси-1-тиахроман, с примесью  $\alpha$ -непредельного 6-метил-4Н-бензотиапирана, который был легко превращен в  $\alpha$ -S-6-метилтиахроманил-ди-О-этилдитиофосфат. Тиофансульфоксид с уксусным ангидридом дал преимущественно  $\alpha$ -ацетокси тиофан и, в количестве на порядок меньше, — димер дигидротиофена. Как показано в<sup>200</sup>, тианидан в уксусном ангидриде гладко превращается в тианиден.

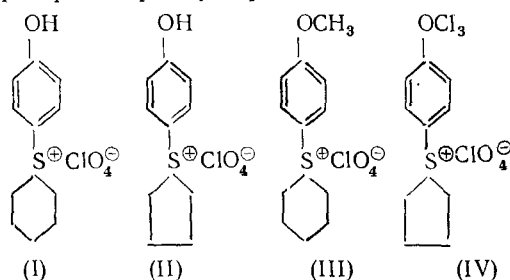
Карауловой<sup>201</sup> показало, что тиациклансульфоксиды с фенолом в присутствии хлорной кислоты и хлорокиси фосфора образуют *n*-оксиарил-тиацикланилсульфониевые соли. Возможно использование в этом процессе сульфидов, если реакцию конденсации вести с теми же реагентами в присутствии перекиси водорода. Прототипом первого способа явилось японское исследование<sup>202</sup>. Нами было показано<sup>203</sup>, что способность к образованию перхлоратов резко падает в следующей последовательности: тиофан > тиациклогептан > метилтиациклогексан. Не образуют перхлоратов арилсульфониев 2,5-диметилтиофен, 2,2,6,6-тетраметилтиациклогексан и 2-метил-1-тиадекалин (в приведенных выше усло-

виях). Было показано, что перхлораты 4-оксиарилтиацикланилсульфония (арил-4-оксифенил или 4-оксинафтил) легко вступают в реакцию анионного обмена, образуя хлориды, фосфаты и пикраты. Под действием едкого калия в метаноле соли 4-оксифенилтиофанилсульфония дают олигомерные продукты, для одного из которых было предложено бетаиноподобное димерное строение:  $(C_4H_8S \cdot C_6H_4O)_2$ .

При воздействии на арилтиациклонилсульфониевые соли аминов<sup>204-206</sup> протекает реакция переониирования, при этом происходит раскрытие кольца по C—S-связи с одновременным присоединением в  $\omega$ -положение образующейся алкильной цепи азота основания: сульфониевая сера превращается в сульфидную, а аминный азот образует сложную аммониевую соль аминокаларилсульфида. При реакциях с более сильными азотистыми основаниями процесс идет дальше; сложная аммониевая соль превращается в свободный аминокаларилсульфид, с одновременным образованием аммонийной соли простого амина, вводимого в реакцию систему. Это можно иллюстрировать схемой:

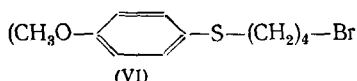


Превращение во второй стадии в случае достаточно сильных вторичных оснований протекает количественно, с большой скоростью, т. е. практически найден простой одностадийный метод получения  $\omega$ -аминоалкиларилсульфидов. Превращения перхлоратов арилтиациклонилсульфония с нуклеофильными агентами исследованы подробнее<sup>207</sup>. Установлено, что перхлорат ряда арилсульфониев:

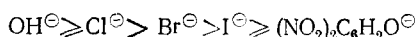


с иодистым калием и с пикриновой кислотой образуют иодиды и пикраты арилсульфониев. С хлористым калием (I) количественно превращается в хлорид; (II) только при нагревании с водным раствором KCl дает около 70% хлорида и 16% продукта с разомкнутым гетероциклом  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$  (V). Метамерный эффект *n*-метоксигрупп в (III) и (IV) резко снижает обменную реакцию с KCl: хлорида (III) получено ~2%, а хлорид (IV) не образовался. С KBr (I) и (II) образуют бромиды сульфония, (III) дает гидрат бромиды сульфония, с при-

месью 6% соединения типа (V). При нагреве с водным раствором KBr (IV) образует 12% (V) и ~80% (VI)



Соединение (VI) легко циклизуется в исходную соль бромидсульфония (IV); (I) и (II) с водными и метанольными растворами КОН дают соответствующие свободные основания. При нагреве с водным раствором КОН, (I) и (II) образуют метоксиарилпроизводные соединения типа (V), а (III) и (IV) — соответствующие метоксиарил-метоксибутил- или амилсульфиды. С водными растворами КОН (III) и (IV) дают только сложные продукты расщепления. Легкость разрыва C—S-связи насыщенного гетероцикла в слоях арилтиацикланилсульфония с помощью нуклеофильных агентов симбатна со степенью их электроотрицательности: \*



Относительная прочность гетероциклов соответствует изображенной выше последовательности (I); (IV).

Соединения, получаемые в перечисленных выше реакциях, представляют существенный интерес при изучении биологической активности, комплексобразующих свойств, в качестве исходных продуктов тонкого органического синтеза.

Вовлечение в эти реакции сульфидов нефти представляет двоякий интерес: 1) часть из них может оказаться пригодной для развития химических методов дифференциации этих сульфидов на подгруппы, 2) некоторые из них могут дать смесь веществ, для дальнейшего использования без дополнительного разделения.

Из всего вышеизложенного становится очевидным тот грандиозный скачок в накоплении сведений о составе и свойствах гетероатомных компонентов нефти, в особенности ее сульфидов, который совершен за истекшие 5—10 лет. Расцвет науки о гетероатомных компонентах нефти все же только начинается. Можно думать, что в ближайшее десятилетие многие из этих компонентов найдут применение в народном хозяйстве, что познание взаимодействий между ними откроет новые пути рациональной химической переработки нефти, приведет к дальнейшим успехам в добыче, транспортировке и использовании нефти и ее производных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Walker, J. Chem. Soc. London, 65, 193, 725 (1894).
2. Г. Д. Гальперн, Автореф. докт. дисс., Инст. нефти АН СССР, М., 1950.
3. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. 8, Изд-во АН СССР, Л.—М., 1948, стр. 23.
4. А. С. Эйгенсон, Химия и технол. топлив и масел, 1973, № 1, 1.
5. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен, Состав масляных фракций нефтей и их анализ, ИЛ, М., 1954.
6. U. Richardson, The Modern Asphalt Pavement, N.-Y., 1913.
7. I. Marcusson, Z. angew. Chem., 31, 113 (1918).
8. С. С. Наметкин, Собрание трудов, т. 3, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 257.
9. С. С. Наметкин, Нефть и сланц. хоз., 7, 933 (1924).
10. И. И. Старостин, Т. А. Болдырева, Нефть хоз., 9, 201 (1925).
11. С. Р. Сергиенко, Высокомолекулярные соединения нефти, «Химия», М., 1964, стр. 253.
12. Е. М. Бенашвили, Исследования в области разделения и термодинамических превращений углеводородов, Изд-во «Мецниереба» Тбилиси, 1972.
13. Нефти СССР, Справочник, т. т. 1—4, «Химия», М., 1974.

\*  $\text{OH}^\ominus$  — метанольный раствор КОН.

14. Р. Д. Оболенцев, А. Я. Байкова, Сероорганические соединения нефтей Урало-Поволжья и Сибири, «Наука», М., 1973.
15. H. J. Coleman, C. J. Thompson, H. J. Rall, H. M. Smith, Ind. Eng. Chem., 45, 2706 (1953).
16. А. С. Эйгенсон, Е. Г. Ивченко, Тезисы докл. XIV Научной сессии по химии и технолог. органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 36.
17. Г. Н. Поздышев, А. А. Петров, А. М. Макарова, Химия и технол. топлив и масел, 1969, № 1, 18.
18. Г. Д. Гальперн, И. А. Мусаев, Ж. прикл. химии, 12, 563 (1939).
19. W. K. Seifert, W. G. Howells, Analyt. Chem., 49, 554 (1969).
20. F. E. Bartell, D. O. Niederhauser, Fundamental Research on Occurrence and Recovery of Petroleum, Am. Petrol. Inst., N.-Y., 1946—47, p. 57.
21. Л. Н. Токарева, Г. Д. Гальперн, А. В. Котова, Т. Е. Косоухова, А. Я. Ланчук, Химия и технол. топлив и масел, 1968, № 9, 19.
22. Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, В. Н. Каричева, Авт. свид. СССР № 210308 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 6.
23. Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, В. Н. Каричева, Сб. Методы анализа органич. соед. нефти, выпуск 2, «Наука», М., 1969, стр. 121.
24. Л. Н. Токарева, А. В. Котова, Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, Нефтехимия, 8, 457 (1968).
25. Л. Н. Токарева, Г. Д. Гальперн, А. В. Котова, Т. Е. Косоухова, А. Я. Ланчук, Ж. прикл. химии, 43, 1403 (1970).
26. Я. Б. Чертков, В. Г. Спиркин, В. Н. Демишев, Нефтехимия, 5, 741 (1965).
27. В. Г. Спиркин, Автореф. канд. дисс., МИНХиГП, М., 1965.
28. Р. Д. Оболенцев, Н. К. Ляпина, В. С. Никитина, М. А. Парфенова, Нефтехимия, 11, 125 (1971).
29. Я. Б. Чертков, В. Г. Спиркин, Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллатов, «Химия», М., 1971, стр. 130.
30. Н. К. Ляпина, В. С. Никитина, М. А. Парфенова, Нефтехимия, 12, 398 (1972).
31. Н. К. Ляпина, М. А. Парфенова, Т. С. Никитина, А. А. Смаркалов, В. С. Никитина, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по хим. и технолог. органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 35.
32. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Успехи химии, 42, 39 (1973).
33. Ю. А. Марков, И. А. Рубинштейн, С. Э. Крейн, Нефтехимия, 10, 123 (1970).
34. И. А. Рубинштейн, Ю. А. Марков, С. Э. Крейн, В. В. Базилевич, Нефтехимия, 10, 737 (1970).
35. Ю. А. Марков, Автореф. канд. дисс., М., 1971.
36. Р. Д. Оболенцев, М. Н. Лебедева, Э. А. Кейс, Н. К. Ляпина, М. А. Парфенова, Нефтехимия, 11, 893 (1971).
37. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», М., 1970.
38. М. А. Паус, М. Ф. Бондаренко, З. И. Абрамович, Э. А. Крутов, Нефтехимия, 15, 626 (1975).
39. Z. I. Abramovich, M. F. Bondarenko, E. A. Kruglov, R. M. Masagutov, M. A. Pais, J. Chromatogr., 77, 37 (1973).
40. М. Ф. Бондаренко, З. И. Абрамович, М. А. Паус, Ж. прикл. химии, 45, 1398 (1974).
41. М. Ф. Бондаренко, З. И. Абрамович, М. А. Паус, Там же, 47 (1974).
42. А. С. Соснина, Канд. дисс., ИГи АН СССР, М., 1946.
43. С. С. Наметкин, А. С. Соснина, Ж. прикл. химии, 7, 123 (1934).
44. А. С. Соснина, С. С. Наметкин, ДАН СССР, 62, 745 (1948).
45. А. С. Соснина, С. С. Наметкин, Там же, 63, 391 (1948).
46. Н. К. Ляпина, Автореф. канд. дисс., Баш. ГУ, Уфа, 1965.
47. Н. К. Файзулина-Ляпина, Е. Н. Гурьянова, Ж. общей химии, 34, 941 (1964).
48. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 138, 1099 (1961).
49. И. Г. Арзманова, Е. Н. Гурьянова, Ж. общей химии, 33, 3481 (1963).
50. Е. Н. Гурьянова, В. Г. Спиркин, Я. Б. Чертков, Нефтехимия, 9, 597 (1969).
51. M. Pailer, W. Osterreicher, E. Simonitsch, Monatsh. Chem. 96, № 3, 48 (1965).
52. В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, А. Д. Улендеева, Нефтехимия, 10, 594 (1970).
53. В. Г. Беньковский, В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, Там же, 11, 784 (1971).
54. В. Г. Беньковский, В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, Р. А. Рашитова, Т. С. Никитина, Там же, 12, 271 (1972).
55. В. С. Никитина, Автореф. канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1972.
56. А. И. Скобелина, Н. У. Нуманов, Н. А. Юсупова, Т. А. Уварова, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технолог. органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 40.
57. Н. С. Наметкин, В. Д. Тюрин, С. П. Губин, М. А. Кукина, Нефтехимия, 15, 767 (1975).

58. M. Poliakoff, I. Turner, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1351.
59. M. Poliakoff, I. Turner, Там же, 1974, 2276.
60. V. D. Tyurin, S. P. Gubin, N. S. Nametkin, X World Petroleum Congr., Tokio, Sp. Preprint 10, 1975, p. 217.
61. Н. С. Наметкин, В. Д. Тюрин, М. А. Кукина, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технолог. органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 126.
62. А. Н. Плюснин, В. И. Нестеренко, Т. А. Сагаченко, Нефтехимия, 16, 144 (1976).
63. И. В. Гончаров, Ю. П. Туров, Н. П. Елецкий, А. Н. Плюснин, Там же, 16, 149 (1976).
64. А. Н. Плюснин, Т. А. Сагаченко, В. М. Бембель, Т. В. Майкова, Там же, 16, 275 (1976).
65. Т. В. Майкова, М. М. Пуговкин, А. Н. Плюснин, Тр. конф. Молодые ученые и специалисты Томской обл. в девятой пятилетке, Томск, 1975, стр. 198.
66. H. J. Coleman, J. E. Dooley, D. E. Hirsch, C. J. Thompson, Analyt. Chem., 45, 1724 (1973).
67. D. M. Jewell, J. H. Weber, J. W. Bunger, H. Plancher, D. R. Latham, Там же, 44, 1391 (1972).
68. J. W. Vogh, J. E. Dooley, Там же, 47, 816 (1975).
69. В. Г. Беньковский, А. В. Котова, Г. А. Лобанова, Тез. докл. XIII Научн. сессии по химии и технолог. органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1974, стр. 44.
70. D. M. Jewells, J. H. Weber, J. W. Bunger, H. Plancher, D. R. Latham, Am. Chem. Soc., Div. Petrol., Chem. Prepr., 16, № 4, С 13 (1971).
71. Основы жидкостной хроматографии под давлением, Ред. А. А. Жуховицкий. «Мир», М., 1973.
72. Сб. Современное состояние жидкостной хроматографии под давлением, ред. Дж. Куркленд, «Мир», М., 1974.
73. L. E. Cool, R. C. Spangelo, Analyt. Chem., 46, 122 (1974).
74. G. M. Janini, K. Johnston, W. L. Zelinski, Там же, 47, 670 (1975).
75. М. С. Вигдергауз, Р. В. Вигалок, Нефтехимия, 11, 141 (1971).
76. Б. А. Руденко, М. А. Ряшенцева, Там же, 11, 792 (1971).
77. Б. А. Руденко, В. Ф. Кучеров, Л. Г. Потапова, Р. И. Шехтман, Там же, 9, 137 (1969).
78. В. В. Постнов, Н. И. Лулова, С. А. Леонтьева, А. К. Федосова, Сб. Нефтепереработка и нефтехимия, № 2 (1972).
79. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1402.
80. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Там же, 1970, 1399.
81. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Там же, 1971, 1112.
82. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Т. В. Курганова, Там же, 1972, 632.
83. С. Л. Гусинская, О. А. Бейко, Нефтехимия, 12, 266 (1972).
84. G. D. Galpern, N. I. Gollandskikh, G. N. Gordadze, Chromatogr., 109, 119 (1975).
85. Н. И. Голландских, Г. Д. Гальперн, Г. Н. Гордадзе, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технолог. органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 34.
86. G. Schomburg, D. Henneberg, Z. analyt. Chem., 236, 279 (1968).
87. V. G. Berezkin, N. S. Nametkin, J. Chromatograph., 65, 85 (1972).
88. V. G. Berezkin, Там же, 91, 559 (1974).
89. М. С. Вигдергауз, Ж. аналит. химии, 29, 410 (1974).
90. H. V. Drushel, Analyt. Chem., 41, 569 (1969).
91. H. V. Drushel, A. L. Sommers, Там же, 41, 1819 (1967).
92. F. W. Karasek, P. W. Rasmussen, Там же, 44, 1488 (1972).
93. D. L. Sanders, L. R. Shyder, J. Chromatograph. Sci., 8, 706 (1970).
94. Е. Н. Караулова, Сб. Методы анализа органических соединений нефти, вып. 2, «Наука», М., 1969, стр. 76.
95. H. H. Oelert, J. H. Weber, Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem., 23, 484 (1970).
96. H. H. Oelert, J. Chromatograph., 53, 241 (1970).
97. H. H. Oelert, Z. Analyt. Chem., 255, 177 (1971).
98. W. W. Schultz, J. Chromatograph., 55, 73 (1971).
99. H. J. Coleman, D. E. Hirsch, J. E. Dooley, Analyt. Chem., 41, 800 (1969).
100. C. J. Robinson, G. L. Cook, Там же, 41, 1548 (1969).
101. D. Severin, H. H. Oelert, G. Bergmann, Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem., 25 (1972).
102. M. Anbar, W. H. Aberth, Analyt. Chem., 46, 59A (1974).
103. R. T. Mc Iver, Jr., E. B. Ledeford, Jr., J. S. Müller, Там же, 47, 692 (1975).
104. E. J. Gallegos, O. Whittemore, R. F. Klaver, Там же, 48, 157 (1976).
105. Е. С. Бродский, Р. А. Хмельницкий, А. А. Полякова, Г. Д. Гальперн, Нефтехимия, 9, 146 (1969).
106. Е. С. Бродский, Р. А. Хмельницкий, А. А. Полякова, Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2188.
107. Е. С. Бродский, Р. А. Хмельницкий, А. А. Полякова, Нефтехимия, 9, 314 (1969).

108. Р. А. Хмельницкий, Автореф. докт. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1971.
109. Е. С. Бродский, Р. А. Хмельницкий, А. А. Полякова, И. М. Лукашенко, Химия и технол. топлив и масел, 1972, № 9, 55.
110. Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский, Н. А. Клюев, Там же, 1973, № 2, 56.
111. Н. А. Клюев, Автореф. канд. дисс. ТСХА, М., 1971.
112. Н. Юсупова, Автореф. канд. дисс. Тадж. ГУ, Душанбе, 1973.
113. Г. А. Мальцева, Автореф. канд. дисс., Донецк, 1975.
114. Ю. Н. Попов, Автореф. канд. дисс., Уральский научный центр, АН СССР, Свердловск, 1975.
115. P. W. Woodward, G. P. Sturm, Jr., J. W. Vogh, S. A. Holmes, J. E. Dooley, Compositional Analyses of Synthoil from West Virginia Coal, Bartesville Energy Research Center, Oklahoma, US, BERC/RI-76/2 (1976).
116. Е. С. Бродский, И. М. Лукашенко, В. Г. Лебедевская, Нефтехимия, 16, 138 (1976).
117. Е. С. Бродский, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технолог. органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 32.
118. А. А. Полякова, Г. В. Василенко, Л. О. Коган, Там же, стр. 31.
119. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Масс-спектрометрия в органической химии, «Химия», Л., 1972.
120. D. R. Clutter, L. Patrakis, R. L. Stenger, Jr., R. K. Jensen, Analyt. Chem., 44, 1395 (1972).
121. J. Degani, A. Patchornik, Там же, 44, 2170 (1972).
122. Е. В. Гусинская, Н. В. Разумов, В. С. Стопский, Нефтехимия, 14, 667 (1974).
123. Е. С. Бродский, В. С. Стопский, Н. В. Разумов, Е. В. Гусинская, Там же, 15, 464 (1975).
124. Е. В. Гусинская, Автореф. канд. дисс., Томский ГУ, Томск, 1976.
125. H. M. Smith, Crude oil: qualitative and quantitative aspects. The petroleum world, U. S. Dept. of the Interior, U. S. Bur. Mines, Information circular 8286 Washington, 1966.
126. H. T. Rall, C. J. Thompson, H. J. Coleman, R. L. Hopkins, Sulfur compounds in crude oil, U. S. Bur. Mines, Bull. 659, Washington, 1972.
127. J. S. Ball, Determination of Types of Sulfur Compounds in Petroleum Distillates, Bur. Mines, RI, 3591 (1941).
128. В. Г. Лукьяница, В сб. Итоги науки. Хим. науки (2) Химия нефти и газа, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 13.
129. Е. Н. Караулова, Химия сульфидов нефти, «Наука», М. 1970.
130. Р. Д. Оболенцев, С. С. Криволапов, Н. Н. Люшина, В. Ф. Панкова, В. С. Никитина, В. Ш. Фаттахова, Сб. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 7, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 210.
131. Р. Д. Оболенцев, С. С. Криволапов, Т. И. Аллилуева, Г. В. Галеева, Н. Н. Люшина, В. Ф. Панкова, В. С. Никитина, Там же, стр. 215.
132. Р. Д. Оболенцев, С. С. Криволапов, Т. И. Аллилуева, Г. В. Галеева, В. С. Никитина, Р. П. Канева, Н. Н. Люшина, Там же, т. 8, Изд-во «Высшая школа», М., 1968, стр. 341.
133. Р. Д. Оболенцев, Т. И. Аллилуева, Г. В. Галеева, Р. П. Круглякова, С. С. Криволапов, И. М. Салимгареева, Там же, т. 9, Изд-во «Высшая школа», М., 1972, стр. 364.
134. Д. А. Вяхирёв, Л. Е. Решетникова, Г. Я. Малькова, Л. Н. Вертюлина, Н. И. Мамлюгина, Там же, стр. 376.
135. С. С. Криволапов, Автореф. канд. дисс., Баш. ГУ, Уфа, 1968.
136. Т. И. Аллилуева, Автореф. канд. дисс., Баш. ГУ, Уфа, 1969.
137. О. А. Бейко, С. Л. Гусинская, Нефтехимия, 11, 775 (1971).
138. О. А. Бейко, Автореф. канд. дисс., Объединенный Уч. Сов. Химии и Хим. Технологии АН Узб. ССР, Ташкент, 1971.
139. Г. Д. Гальперн, Т. С. Бобруйская, Е. С. Бродский, Т. А. Бардина, Е. Н. Караулова, Р. А. Хмельницкий, А. А. Полякова, Нефтехимия, 10, 741 (1970).
140. G. D. Galpern, Intern. Journ. of Sulfur Chem., В 6, N 2, 115 (1971).
141. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Л. Д. Аристова, Т. А. Бардина, В. М. Коршунова, Нефтехимия, 5, 753 (1965).
142. А. И. Скобелина, Автореф. канд. дисс., Тадж. ГУ, Душанбе, 1969.
143. Х. Хайтбаев, Объединенный Уч. Сов. Химии и Хим. Технологии АН Узб. ССР, Ташкент, 1976.
144. И. У. Нуманов, И.-М. Насыров, Гетероатомные компоненты нефтей Таджикской депрессии, Изд-во «Дониша», Душанбе, 1973.
145. С. Л. Гусинская, Нефти Южного Узбекистана, «Наука», Узб. ССР, Ташкент, 1965.
146. Г. Д. Гальперн, Е. С. Бродский, Т. А. Бардина, Е. Н. Караулова, Т. С. Бобруйская, Д. Пачигова, Нефтехимия, 11, 768, 1971.
147. Л. К. Езова, Н. М. Иванова, В. Г. Спиркин и др., Сб. Нефтепереработка и нефтехимия, № 10 (1966).

148. Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский, Я. Б. Чертков, В. Г. Спиркин, *Химия и технол. топлив и масел*, № 1, 55 (1970).
149. Е. С. Бродский, В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, *Нефтехимия*, 10, 120 (1970).
150. В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, Ф. Г. Саттарева, Н. С. Любопытова, М. А. Парфенова, Там же, 11, 264 (1971).
151. В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, М. А. Парфенова, Там же, 12, 262 (1972).
152. Н. К. Ляпина, Р. Д. Оболенцев, В. С. Никитина, М. А. Парфенова, В. И. Глазунов, А. Д. Улендеева, Р. А. Рашитова, *Химия и технол. топлив и масел*, 1971, № 12, 5.
153. М. А. Парфенова, Е. С. Бродский, К. И. Зимица, Н. К. Ляпина, В. С. Никитина, Г. Г. Какабеков, А. А. Симеонов, Е. М. Каламашвили, *Нефтехимия*, 15, 902 (1975).
154. Н. К. Ляпина, Ю. Е. Никитин, М. А. Парфенова, В. С. Никитина, Тезисы докл. XII Научн. сессии по химии и технолог. орг. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1971, стр. 336.
155. Н. К. Ляпина, В. С. Никитина, М. А. Парфенова, Т. С. Никитина, А. А. Смаркалов, Там же, стр. 15.
156. J. E. Dooley, R. L. Hopkins, D. E. Hirsch, H. J. Coleman, C. J. Thompson, Compound type separation and characterization studies for a 370° to 535° C boiling distillate, US Bur. Mines, RI-7770 (1973).
157. H. J. Coleman, J. E. Dooley, D. E. Hirsch, C. J. Thompson, *Analyt. Chem.*, 45, 1724 (1973).
158. D. E. Hirsch, J. E. Dooley, H. J. Coleman, C. J. Thompson, «Compound type separation and Characterization studies for a 370°—535° C distillate», US Bur. Mines, RI-7893 (1973).
159. J. E. Dooley, D. E. Hirsch, H. J. Coleman, C. J. Thompson, Там же, RI-7821 (1973).
160. D. E. Hirsch, J. E. Dooley, H. J. Coleman, C. J. Thompson, Там же, RI-7893 (1974).
161. J. C. Thompson, J. E. Dooley, J. W. Vogh, D. E. Hirsch, Там же, RI-7945 (1974).
162. H. J. Coleman, J. E. Dooley, D. E. Hirsch, C. J. Thompson, *Hydrocarb. Processing*, 52, N 9, 123 (1973).
163. D. E. Hirsch, J. E. Dooley, H. J. Coleman, C. J. Thompson, Там же, 53, № 4, 93 (1974).
164. J. E. Dooley, D. E. Hirsch, H. J. Coleman, C. J. Thompson, Там же, 53, № 7, 141 (1974).
165. D. E. Hirsch, J. E. Dooley, H. J. Coleman, C. J. Thompson, Там же, 53, № 8, 93 (1974).
166. J. C. Thompson, J. E. Dooley, J. W. Vogh, D. E. Hirsch, Там же, 53, № 11, 187 (1974).
167. J. E. Dooley, D. E. Hirsch, C. J. Thompson, C. C. Ward, Там же, 53, № 11, 193 (1974).
168. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, *Химия и технолог. топлив и масел*, № 9, 38 (1956).
169. В. Г. Лукьяница, Г. Д. Гальперн, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1956, 130.
170. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, *Нефтехимия*, 1, 335 (1961).
171. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Л. Д. Аристова, Т. А. Бардина, В. Н. Коршунова, Там же, 5, 753 (1965).
172. Е. Н. Караулова, Т. А. Бардина, Г. Д. Гальперн, Т. С. Бобруйская, Там же, 6, 480 (1966).
173. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Т. А. Бардина, *ДАН СССР, сер. хим.*, 173, 104 (1967).
174. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Л. Д. Аристова, *Авт. свид. СССР* № 154265, 1963; *Бюлл. изобр.* 1963, № 9.
175. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Т. А. Бардина, *Авт. свид. СССР* № 186454, 1966; *Бюлл. изобр.*, 1966, № 19.
176. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Т. А. Бардина, А. С. Харитонов, *Авт. свид. СССР* № 206579, 1967; *Бюлл. изобр.*, 1968, № 1.
177. Т. А. Бардина, *Автореф. канд. дисс.*, ИНХС АН СССР, М., 1968.
178. Е. Н. Караулова, Т. А. Бардина, Г. Д. Гальперн, *Сб. Методы анализа органических соединений нефти*, вып. 2, «Наука», М., 1969, стр. 95.
179. Т. П. Бурмистрова, Т. А. Бардина, Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Н. Н. Терпиловский, П. А. Лучай, А. А. Хитрик, *Авт. свид. СССР* № 322996, 1971; *Бюлл. изобр.*, 1972, № 19.
180. А. А. Хитрик, Т. П. Бурмистрова, Р. Ш. Латыпов, Г. Д. Гальперн, Е. Н. Караулова, Т. А. Бардина, *Труды КХТИ, Казань*, 50, 95 (1972).
181. А. А. Хитрик, Т. П. Бурмистрова, Г. Д. Гальперн, Н. Н. Терпиловский, А. А. Кутаев, *Менделеевск. сб. Поволжья «Нефтепереработка и Нефтехимия»*, вып. 1, Казань, 1972, стр. 91.
182. Л. М. Загряцкая, Р. М. Масагутов, А. Х. Шарипов, М. Ф. Бондаренко, Т. П. Бурмистрова, Р. Ш. Латыпов, А. А. Хитрик, З. А. Киреева, *Нефтехимия*, 14, 765 (1974).



183. А. А. Хитрик, Р. Ш. Латыпов, Т. П. Бурмистрова, Г. Д. Гальперн, Е. Н. Караулова, Т. А. Бардина, Там же, 16, 280 (1976).
184. А. А. Хитрик, Автореф. канд. дисс., КХТИ, Казань, 1973.
185. Т. П. Бурмистрова, А. А. Хитрик, Н. Н. Терпиловский, Г. Д. Гальперн, Авт. свид. СССР № 392687; Бюлл. изобр., 1975, № 21.
186. А. Г. Петров, Т. П. Бурмистрова, Г. А. Толстиков, Н. Н. Терпиловский, А. А. Хитрик, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии органич. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 156.
187. Ф. Н. Мазитова, В. К. Гоник, Н. А. Игламова, Е. Е. Сидорова, Сб. «Некоторые проблемы органической химии» (материалы научн. сессии ИОФХ им. А. Е. Арбузова АН СССР), Казань, 1972.
188. Л. М. Загряцкая, З. А. Киреев, А. Х. Шарипов, Н. П. Анашкина, Тезисы докл. XIII Научн. сессии по химии и технологии орг. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1974, стр. 39.
189. А. А. Николаев, Химия и жизнь, 8, № 4, 37 (1972).
190. Ю. Е. Никитин, В. С. Колосницын, Э. М. Барановская, Нефтехимия, 16, 299 (1976).
191. Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, А. М. Розен, Н. З. Манеева, Н. Л. Егуткин, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технологии орг. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 158.
192. Н. З. Минеева, Автореф. канд. дисс., Баш. ГУ, Уфа, 1976.
193. А. Г. Бабкин, А. И. Николаев, В. Г. Ткаченко, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технолог. орг. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 53.
194. С. Р. Рафиков, Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, Г. В. Лебянин, В. С. Колосницын, Н. Б. Терехова, Там же, стр. 159.
195. Ю. Е. Никитин, Н. Л. Егуткин, Нефтехимия, 14, 780 (1974).
196. Н. Л. Егуткин, Автореф. канд. дисс., Баш. ГУ, Уфа, 1974.
197. L. Horner, P. Kaiser, Lieb. Ann. Chem., 626, 19 (1959).
198. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, В. Д. Никитина, Л. Р. Барыкина, И. В. Черепанова, Д. К. Жестков, Ф. В. Козлова, Г. Ю. Пек, Нефтехимия, 10, 599 (1970).
199. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, В. Д. Никитина, И. В. Черепанова, Л. Р. Барыкина, Там же, 12, 104 (1972).
200. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, В. Д. Никитина, И. В. Черепанова, Там же, 7, 774 (1967).
201. Е. Н. Караулова, Авт. свид. СССР № 327189, 1972; Бюлл. изобр., 1972, № 5.
202. S. Uka, K. Hirose, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 16, 606 (1968).
203. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, В. Д. Никитина, Т. А. Бардина, Л. М. Петрова, Химия гетероцикл. соед., 1973, 1479.
204. Е. Н. Караулова, Авт. свид. СССР № 335941, 1973; Бюлл. изобр., 1973, № 21.
205. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Т. С. Бобруйская, В. Д. Никитина, ДАН СССР, 216, 91 (1974).
206. Е. Н. Караулова, Т. С. Бобруйская, Г. Д. Гальперн, В. Д. Никитина, Л. А. Шехоян, А. Ю. Кошевич, Химия гетероцикл. соед., 759 (1975).
207. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Т. С. Бобруйская, Л. Р. Барыкина, А. Ю. Кошевич, Л. К. Ильина, Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технолог. орг. соед. серы, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 174.
208. Г. Д. Гальперн, Т. А. Бардина, Л. Р. Барыкина, Т. С. Бобруйская, Е. С. Бродский, Е. Н. Караулова, Сб. «Органические соединения серы, т. I, «Зинатне», Рига, 1976, стр. 42.
209. Р. М. Масагутов, А. Х. Шарипов, М. Ф. Бондаренко, Т. П. Бурмистров, Р. Ш. Латыпов, А. А. Хитрик, А. Д. Зотов, В. П. Земцов, Г. И. Смертин, Ф. Р. Исмаилов, Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 1973, вып. 3, 23.
210. Материалы секции сорбентов и экстрагентов научн. совета по проблеме «Гидрометаллургия» ГК Сов. Мин. СССР по науке и технике, там же, стр. 3—103.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва