

УДК 547.26/27 + 547.73 : 665.61 + 665.65

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕЙ*Ляпина Н. К.*

Рассмотрены данные о составе, структуре и свойствах сераорганических соединений, входящих в состав различных нефтяных дистиллятов. Особое вниманиеделено сераорганическим соединениям высококипящих дистиллятов нефти. Приведены результаты исследований индивидуального и структурно-группового состава меркаптанов, сульфидов и тиофенов различных дистиллятов типичных нефтей СССР. Обсуждены некоторые химические свойства сераорганических соединений нефти и проблемы их использования в народном хозяйстве.

Библиография — 114 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	332
II. Методы выделения и дифференциации сераорганических соединений нефтяных дистиллятов	333
III. Исследование состава концентратов сераорганических соединений нефтяных дистиллятов	335
IV. Химические свойства меркаптанов, сульфидов и тиофенов нефти	343
V. Использование сераорганических соединений нефти в народном хозяйстве	349

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно и всесторонне изучаются сераорганические соединения, которые находят широкое применение как в многотонажных процессах технической химии, так и в тонком органическом синтезе. Природные сераорганические соединения (ОСС) нефтяного происхождения, представленные сульфидами, тиофенами и меркаптанами различной структуры и молекулярной массы, обладают широким спектром специфических свойств и могут служить исходными продуктами для получения полифункциональных, би- и полидентатных соединений с еще более интересными свойствами. Достаточно упомянуть, что нефтяные сульфиды могут быть использованы как эффективные экстрагенты благородных металлов, а полученные на их основе сульфоксиды являются высокоселективными экстрагентами многих тяжелых металлов и редкоземельных элементов.

Однако в современных процессах очистки нефтепродуктов ОСС либо переводятся в углеводороды и сероводород, либо переходят в кислые смолы, либо остаются в нефтепродуктах; во всех этих случаях они теряются для квалифицированного использования. Одной из главных причин, препятствующих широкому использованию ОСС в народном хозяйстве, является недостаточная изученность их структуры и свойств. Интерес к этим соединениям, возникший со временем открытия сернистых нефтей, растет и расширяется; в обзора и монографиях [1—3] обобщены методы выделения, исследования состава и данные о структуре сульфидов и тиофенов отдельных дистиллятов нефтей.

Для исследований последних лет (с 1975 г.) характерен комплексный подход к изучению состава и свойств ОСС нефтей, стремление к определению структуры ОСС всей дистиллятной части нефти и расширению областей практического использования ОСС. Большое внимание уделяется исследованию ОСС высококипящих дистиллятов, поскольку в последних сосредоточена основная масса ОСС нефти. Эти результаты представляют значительный научный и практический интерес как для химии нефти, так и для совершенствования технологии переработки нефти с целью увеличения отбора светлых нефтепродуктов. Исследова-

ние структуры и свойств ОСС не только позволяет найти области применения нефтяных ОСС и их производных, но и стимулирует поиски методов их синтеза.

В настоящем обзоре рассмотрены работы последних лет, в которых исследован структурно-групповой состав сульфидов, тиофенов и меркаптанов дистиллятной части типичных нефтей, обсуждены работы, посвященные изучению химических превращений и возможности использования нефтяных ОСС, и проведен анализ существующих схем выделения ОСС из нефтяных дистиллятов.

II. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Почти во всех нефтях содержится в количестве от 0,01 до 10% серы ($S_{общ}$) [4]. Наибольший интерес представляют сернистые ($0,5 < S_{общ} \leq 1,9\%$) и высокосернистые ($S_{общ} > 1,9\%$) нефти, доля мировой добычи которых составляет $\sim 60\%$. В бензиновых (40—200°), керосиновых (150—250°) и газойлевых (190—450°) дистиллятах содержание ОСС обычно составляет не более 1,5; 5 и 10 масс. % соответственно, и для изучения структуры и состава ОСС необходимо их предварительное концентрирование. Нефтяные дистилляты представляют собой многокомпонентную смесь изомеров парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов, серу-, азот- и кислородсодержащих соединений, для выделения и разделения которых используют сложные многостадийные схемы с применением физических и физико-химических методов дифференциации.

Схема I

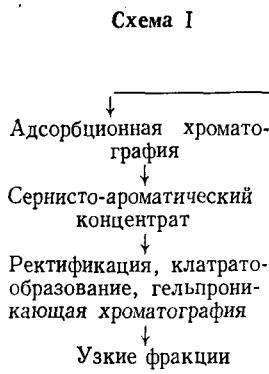


Схема II

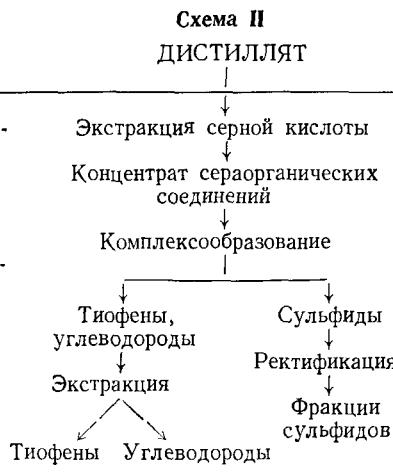


Схема III



Рис. 1. Схемы выделения и разделения сераорганических соединений нефтяных дистиллятов

По мере развития и совершенствования физико-химических методов анализа и разделения сераорганических соединений схемы выделения их видоизменились. Известны три основные схемы извлечения сераорганических соединений из нефтяных дистиллятов (рис. 1).

Первая схема основана на применении адсорбционного метода концентрирования сераорганических соединений из нефтяных дистиллятов. По этой схеме исследовался состав сераорганических соединений, в основном бензиновых дистиллятов (40—200°) [5]. Чаще всего используется вариант элюентной хроматографии на силикагеле или окиси алюминия [5—7]. При использовании адсорбционно-хроматографического метода концентрирования можно в широких пределах вырыировать условия процесса, природу сорбента и элюентов. Содержание серы в полученных концентратах колеблется от 5 до 11%; при этом наиболее полно отделяются только парафино-нафтеновые углеводороды, а сераорганические соединения — сульфиды, тиофены, меркаптаны концентриру-

ются вместе с ароматическими углеводородами. Эти концентраты подвергают затем дальнейшей дифференциации путем комплексообразования с ацетатом ртути [5], низкотемпературной экстракции (НІ [8], H_2SO_4 [9]), образования аддуктов с 1, 3, 5-тринитробензолом [8, 10], гель-проникающей хроматографии [11–15], ректификации и т. д.

Для извлечения преимущественно сульфидов из нефтяных фракций (40–360°) по схеме II применяется селективная экстракция [16, 17]. Этот метод позволяет выделить из дистиллята до 70% сульфидов, содержание которых в концентратах составляет $\leq 60\%$ при сернокислотной экстракции [16] и 40–50% — при экстракции органическими растворителями [17]. Вместе с сульфидами в концентраты соэкстрагируются углеводороды и производные тиофенов; причем концентраты, полученные органическими растворителями, отличаются повышенным содержанием ароматических углеводородов. Содержание ОСС в сернокислотных концентратах удается повысить до 95–97% за счет применения реэкстракции серной кислотой [18] или противотока с использованием второго растворителя [19]. Для селективного извлечения сульфидов из дистиллятов и сернокислых концентратов ОСС применяется комплексообразование с азотнокислым серебром [20], позволяющее получить сульфиды, практически свободные от тиофенов и углеводородов. В качестве комплексообразователя используют также тетрахлорид титана [21] и хлористый алюминий [22]; степень извлечения серы из дистиллята при этом невысокая (39%), поскольку вместе с ОСС выделяются кислород и азотрганические соединения.

Схема II применялась в работе [5] с целью идентификации сераорганических соединений бензиновых дистиллятов (40–190°) и для установления структурно-группового состава сераорганических соединений средних дистиллятов (150–360°) ряда нефей [23–25]. Однако эта схема, по-видимому, мало применима в случае фракций тяжелых высокосмолистых нефей из-за сильного осмоления на стадии сернокислотной экстракции и низкого выхода комплексов с азотнокислым серебром.

На основе данного метода разработана технология получения концентратов сераорганических соединений из средних нефтяных дистиллятов в опытно-промышленном масштабе [26, 27]. Полученные крупные партии концентратов нефтяных сераорганических соединений впервые испытаны в промышленном масштабе в различных отраслях народного хозяйства [28, 29].

Предложенная в работе [30] для выделения и исследования сульфидов нефтяных дистиллятов схема III основана на химическом методе выделения. Авторы [30] разработали условия селективного окисления сульфидов в смеси с тиофенами и углеводородами. Выделенные сульфоксиды подвергают либо десульфуризации, либо восстановлению, и исследуют состав полученных углеводородов или сульфидов; при этом удается охарактеризовать до 80% сульфидов (от их исходного содержания). Метод применим для легких и средних дистиллятов и успешно использован для промышленного получения сульфоксидов [31].

Эта схема применялась при исследовании сульфидов ромашкинской нефти [32], сборной южноузбекистанской нефти [33], нефей Хаудаг и Кызыл-Тумшук [34] и сераорганических соединений депарафинированного дистиллята кувейтской нефти [35].

Кроме адсорбционных методов для выделения меркаптанов из нефтяных дистиллятов широко применяются методы экстракции 40%-ной щелочью [36], аминоэтоксидом натрия в безводном этилендиамине [37], окислами и солями металлов [38]. Степень извлечения меркаптанов при использовании хлорида ртути, ацетата ртути, ацетата кадмия, азотнокислого серебра невысокая (до 40%) [38], этанольного раствора 40%-ной KOH — около 60% [36], аминоэтоксида натрия — 68% [37], додека-карбонила железа — до 96% [39]. Из получаемых этими методами меркаптидов или дисульфидов регенерируются меркаптаны для исследования их структурно-группового состава. После демеркаптанизации остав-

шиеся в дистилляте ОСС выделяются согласно схемам I или II (см. рис. 1).

Иногда порядок обработки может быть изменен. Так, при исследовании содержащих меркаптаны дистиллятов проводят вначале адсорбцию, затем щелочную экстракцию и т. д. [8]. Следует отметить, что обычно необходима многократная обработка реагентами. В зависимости от поставленных задач на разных этапах применяют ректификацию, молекулярную дистилляцию [8], термодиффузационное разделение [40] и т. д.

Концентраты тиофенов, сульфидов и меркаптанов или узкие фракции с целью идентификации и определения структурно-группового состава подвергают исследованию комплексом различных физико-химических методов анализа, включающих ИК-, УФ-, ПМР-спектроскопию, масс-спектрометрию, гидродесульфурирование на никеле Ренея, газожидкостную хроматографию, химические реакции, элементный и функциональный анализы.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОНЦЕНТРАТОВ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Исследование состава ОСС развивается по трем основным направлениям: 1) групповой анализ ОСС в нефтях и нефтепродуктах; 2) идентификация ОСС, что характерно для исследований ОСС бензино-лигроиновых дистиллятов (40—240°); 3) определение структурно-группового состава ОСС, получившее наибольшее распространение при исследовании керосино-газойлевых дистиллятов (150—535°).

1. Групповой состав нефтяных ОСС

Анализ группового состава ОСС нефти и дистиллятов — это определение содержания элементной ($S_{\text{с}}^{\text{}}$), сероводородной ($S_{\text{H}_2\text{S}}$), меркаптановой ($S_{\text{мерк}}$), дисульфидной (S_{RSSR}) и сульфидной ($S_{\text{сульф}}$) серы. Нерасшифрованную часть относят обычно к остаточной или тиофеновой сере ($S_{\text{ост}}$); она составляет достаточно большую долю, что является следствием трудностей, возникающих при анализе и исследовании состава и структуры ОСС нефти. В состав остаточной (кроме тиофеновой) входит также сера диарил- и алкиларилсульфидов, но этих соединений в нефтях обнаружено небольшое количество [13].

К настоящему времени систематически исследован групповой состав ОСС, содержащихся в дистиллятах (40—300°) большинства нефти СССР (250 образцов нефти и дистиллятов, выкипающих при темпера-

ТАБЛИЦА I
Групповой состав органических соединений серы некоторых нефти мира
(относительное содержание, %)

Нефти	Ссылки	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{ост}}$	$S_{\text{сульф}}$	$S_{\text{мерк}}$	S_{RSSR}	$S_{\text{с}}$
Тип I							
Усинская, СССР	[41]	2,07	100	0,00	0,00	0,0	0,00
Ярская, СССР	[42]	1,11	100	0,00	0,00	0,0	0,00
Усть-Балыкская, СССР	[43]	1,45	89,0	11,0	0,00	0,0	0,00
Тип II							
Санта-Мария, Калифорния	[4]	4,99	58,20	41,6	0,20	0,0	0,00
Западно-сургутская, СССР	[44]	3,00	68,5	31,5	0,00	0,0	0,00
Самотлорская, СССР	[45]	1,02	70,0	30,0	0,00	0,0	0,00
Арланская, СССР	[23]	3,05	76,17	23,6	0,23	0,0	0,00
Тип III							
Тереклинская, СССР	[43]	2,27	81,8	8,8	9,07	0,0	0,29
Оренбургская, СССР	[46]	2,33	84,5	7,2	8,30	0,0	0,00
Уссон, Техас	[4]	1,85	52,5	24,6	15,3	7,4	0,10
Дип-Ривер, Мичиган	[4]	0,58	28,6	3,0	45,9	22,5	0,01

ТАБЛИЦА 2

Распределение органических соединений серы в дистиллятах некоторых нефей

Сера	Пределы выкипания дистиллята, °С		
	40—200	200—360	360—410
Тип I (Усинская) [41]			
Общая, масс.%, от дистиллята (A)	0,06	0,93	1,15
Общая, % относительно серы общей в нефти (B)	0,2	9,5	4,5
Сульфидная, % относительно серы общей в дистилляте (C)	25	—	—
Тиофеновая, % относительно серы общей в дистилляте (D)	75	100	100
Тип II (Западносургутская) [44]			
A	0,16	2,0	3,0
B	0,83	23,2	9,2
C	96	60	47
D	4	40	53
Тип III (Оренбургская) [46]			
A	0,53	1,1	1,7
B	10,9	30,0	13,6
E *	52,0	16,0	6,0
C	39,0	24,0	12,5
D	9,0	60,0	81,5
Тип III (Марковская) [43]			
A	0,96	0,73	—
B	29,9	16,1	—

* Сера меркаптанская, % относительно серы общей в дистилляте,

туре до 300°) [43], Америки и Ближнего Востока [4]. Эти данные необходимы для технологической характеристики сернистых и высокосернистых нефей. Однако существующие методы анализа группового состава ОСС разработаны для низкокипящих и средних дистиллятов и не применимы к высококипящим дистиллятам (выше 360°), для которых характеристично сближение и усреднение свойств составляющих компонентов.

Результаты исследования группового состава ОСС некоторых нефей приведены в табл. 1. В зависимости от группового состава ОСС, содержащихся в дистиллятах, нефти могут быть условно разделены на три типа: тиофеновые (тип I), в которых преимущественно содержится тиофеновая сера, сульфидной не более 10%, а остальные группы отсутствуют; сульфидные (тип II), в которых содержатся тиофены и сульфины, меркаптанов — не более 5%; меркаптановые (тип III), в которых в соизмеримых количествах присутствуют сульфины, тиофены и меркаптаны, возможно также присутствие в них дисульфидов, сероводорода и элементарной серы (см. табл. 1). Поскольку содержание сероводорода в нефти непостоянно и зависит от условий отбора, хранения и транспортировки, обычно его количество в нефти не определяют. Нефти первого и третьего типов в природе встречаются значительно реже, чем второго.

Каждый из указанных типов нефей характеризуется не только различием в групповом составе. Термостабильность нефтяных ОСС является важной технологической характеристикой [43], она снижается при переходе от нефей I типа к нефтям III типа, что необходимо учитывать при исследовании состава и структуры ОСС. Для нефей I и II типов содержание серы во всех последовательно выкипающих фракциях тем больше, чем больше ее в нефти. Для нефей III типа содержание серы в легкокипящих дистиллятах может быть выше, чем в высококипящих, и зависит в основном от термической устойчивости ОСС. Поэтому групповой состав прямогонных дистиллятов (особенно бензиновых) нефей

разного типа сильно отличается (табл. 2). С увеличением температуры кипения дистиллята это различие сглаживается.

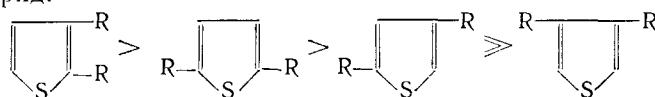
Следует отметить, что активные сернистые соединения (S , H_2S , RSH , $RSSR$) в основном концентрируются в низкокипящих дистиллятах.

2. Идентификация нефтяных ОСС

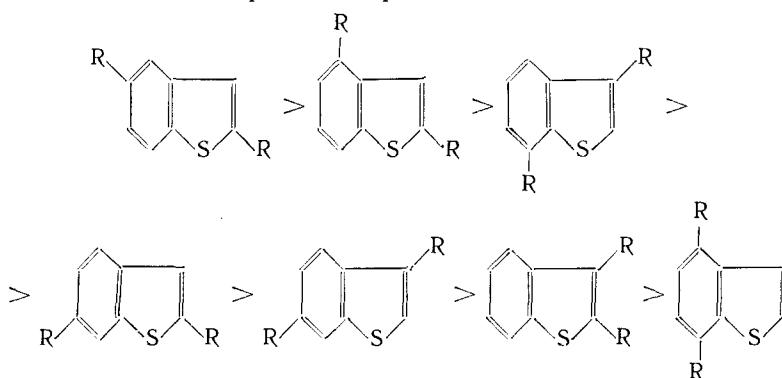
Идентификация ОСС нефтяных дистиллятов представляется довольно сложной задачей, вследствие чего за 90 лет идентифицировано только 200 сераорганических соединений [5, 8]. По результатам идентификации можно заключить, что в бензиновых дистиллятах ($40-200^\circ$) нефть I типа ОСС представлены алкилтиофенами и их производными, нефть II типа — в основном циклическими сульфидами, нефть III типа — алифатическими и циклическими меркаптанами и сульфидами. В этих дистиллятах нефть первого и второго типов присутствуют все потенциально возможные изомеры сульфидов и меркаптанов от C_3 до C_7 (за исключением нестабильных соединений, содержащих в цикле менее четырех атомов углерода). Большинствоmonoциклических сульфидов в нефтях представляют собой алкилтиациклогептаны и алкилтиациклогексаны, причем последних в ~ 2 раза меньше (это следует из анализа данных работ [47-50]). Среди циклических сульфидов реже встречаются гемзамещенные, α -, β -дизамещенные (в пяти- и шестичленных сульфидах) и α -, β - и γ -тризамещенные (в шестичленных сульфидах).

Основная часть выделенных из дистиллятов разветвленных алифатических сульфидов и меркаптанов, так же как и парафинов, состоит из изомеров с одним разветвлением в углеводородном радикале [47, 48]. При этом чаще встречаются соединения с радикалами, расположенными в α - и β -положениях по отношению к атому серы. Значительно меньше изомеров с двумя разветвлениями в радикале и пока не обнаружены — с тремя и более [47-51].

Из идентифицированных алкилтиофенов C_4-C_7 [50, 51] и бензотиофенов C_8-C_{11} [7, 8, 52-57] чаще встречаются α -производные, изомеры дизамещенных тиофенов по относительному содержанию в нефти располагаются в ряд:



а дизамещенных бензотиофенов — в ряд:



Идентифицировано 18 алкилтианиданов C_8-C_{11} , в основном с метильными и этильными радикалами. Чаще всего заместители расположены в положениях 2-м и 3-м по отношению к атому серы [6].

Идентификация позволила охарактеризовать ОСС низкокипящих нефтяных дистиллятов и дала возможность представить наиболее предпочтительные структуры соединений в высококипящих дистиллятах. Следует, однако, отметить, что в настоящее время не представляется возможным провести исчерпывающую идентификацию ОСС, входящих в состав

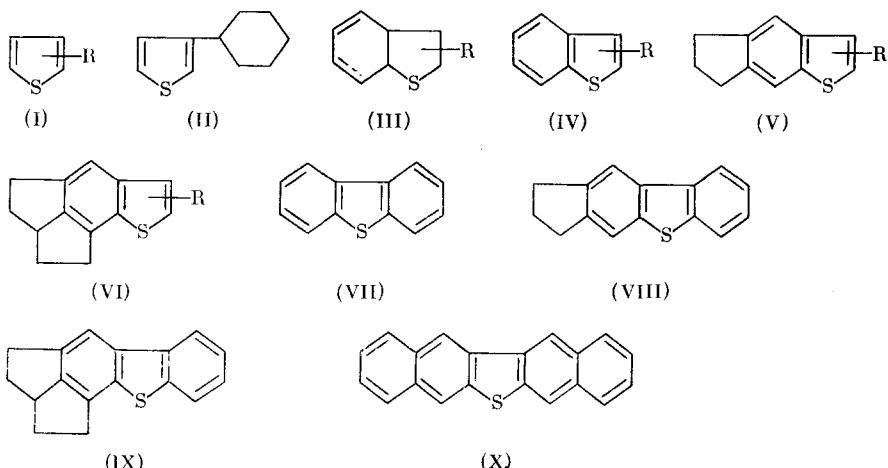
керосино-газойлевых дистиллятов (150—450°). Качественная идентификация некоторых удачно выделенных компонентов из дистиллятов не позволяет судить о составе и свойствах смеси ОСС в концентратах. Поэтому наиболее ценным и единственно доступным для керосино-газойлевых дистиллятов представляется исследование количественного структурно-группового состава ОСС.

3. Структурно-групповой состав ОСС нефти

Структурно-групповой состав ОСС определен для дистиллятов 150—250, 190—360, 360—450, 370—535° различных нефтей СССР [23, 41—46] Америки и Ближнего Востока [8, 11—15]. Большинство исследованных нефтей относится ко второму типу, ОСС которых в основном представлены сульфидами и тиофенами.

а) Структурно-групповой состав ОСС дистиллятов нефти I типа

Типичные структуры ОСС, обнаруженные в нефтях этого типа, представлены ниже:



Как видно из табл. 3, структурно-групповые составы ОСС дистиллятов 200—410° нефти I типа достаточно близки [41, 42]. Алкилбензотиофены IV составляют одну четвертую часть ОСС. Значительную долю составляют циклоалкано- и бицикло-алканопроизводные бензотиофенов (V, VI) и дibenзотиофенов (VIII, IX). Так, содержание три- и полициклических структур (V—X) в этих дистиллятах равно 55—65%. Особенно

ТАБЛИЦА 3

Структура типа	Яргская [42], 280–400°	Усинская [41], 200–410°	Реклюз [18] *, 370–535°	Свен-Хиллс [8] *, 370–535°
(I)	6,4	7,0	—	—
(II)	—	0,6	—	—
(III)	5,9	12,8	—	—
(IV)	24,4	23,1	14,4**	18,6**
(V)	16,2	10,7	21,1	12,3
(VI)	10,2	9,9	—	6,1
(VII)	15,4	17,7	6,7	5,2
(VIII)	20,6	9,1	10,0	12,3
(IX)	0,5	7,4	7,8	4,9
(X)	0,4	1,7	6,7	2,3

* Сумма высокомолекулярных тиофенов составляет 33,3 и 38,3% для нефти Реклюз и Свен-Хиллс соответственно.

** Рассчитано по данным работы [8]

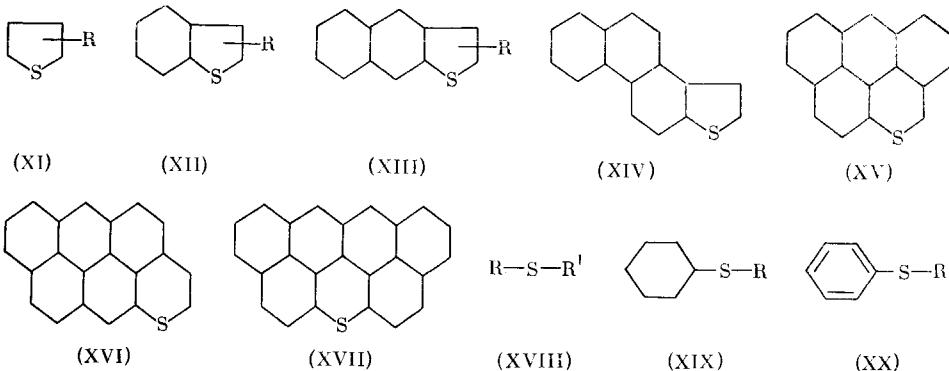
высоко содержание дibenзотиофенов (VII) и их производных (VIII—X) в тяжелой ярской нефти [42]. Для нефти I типа характерно небольшое содержание алкилтиофенов (I) (4—6%) и тианиданов (III) (8—10%).

В дистиллятах нефти I типа отсутствуют соединения сульфидного строения, что, вероятно, связано с катализитическими превращениями ОСС нефти под влиянием нефтеумещающих пород, а также под действием повышенной радиоактивности нефтяных вод [42].

Содержание тиофеновых структур растет с повышением температуры кипения дистиллята, причем более быстро увеличивается количественное содержание бензотиофенов, дibenзотиофенов и циклоалканодibenзотиофенов, чем — алкилтиофенов, циклоалкано- и бициклоалканобензотиофенов. Эти данные, характеризующиеся повышенным содержанием ароматических ОСС, согласуются с углеводородным составом этих дистиллятов, которые отличаются большим содержанием нафталиновых и фенантреновых углеводородов.

б) Структурно-групповой состав ОСС дистиллятов нефти II типа

Типичные структуры сульфидов, обнаруженные в нефтях, следующие:



С повышением температуры кипения дистиллятов содержание сульфидов в ОСС уменьшается (см. табл. 2). Сульфидная часть ОСС бензиновых дистиллятов (40—190°) западносургутской нефти почти на 90% состоит из тиациклоалканов. На долю тиаменоциклоалканов (XI) приходится 80%, содержание тиабициклоалканов (XII), тианиданов (III) и диалкилсульфидов (XVIII) не превышает 5—7% [58].

В дизельном дистилляте (190—360°) этой же нефти тиаменоциклоалканы также преобладают (45—55%), но их относительное содержание примерно на 20—30% меньше, чем в бензиновом дистилляте. Степень цикличности тиациклоалканов в этом дистилляте возрастает до 4—5 колец в молекуле. Содержание диалкилсульфидов снижается в ~2 раза, содержание тианиданов не изменяется [44].

В дистилляте 360—410° преобладают тиаменоциклоалканы при достаточно высоком содержании тиабициклоалканов [59]; в дистилляте 410—450° преимущественно содержатся тиабициклоалканы [60]. Эти данные свидетельствуют о том, что с увеличением температуры кипения дистиллята увеличивается степень цикличности ОСС.

Таким образом, относительное содержание тиаменоциклоалканов и диалкилсульфидов снижается от низкокипящего к высококипящему дистилляту, содержание тианиданов мало изменяется, тиаполициклоалканов — возрастает.

Абсолютное содержание всех типов сульфидов в дистилляте, как правило, растет с повышением температуры кипения дистиллята (рис. 2) [61]. Абсолютное содержание тиаменоциклоалканов максимально в дистилляте 360—410°, ациклических сульфидов — в дистилляте 190—360°. Кривая распределения тиаменоциклоалканов в зависимости от температуры кипения дистиллята более пологая, чем кривые распределения

тиаби-, тиатри-, тиатетрациклоалканов. Это значит, что рост степени циклическости сераорганических молекул опережает увеличение размера молекул за счет увеличения длины радикала алкилзамещенного циклоалкана.

В дистиллятах (190—360°) не найдено полиядерных ОСС с длинной боковой цепью или с нафтеновым кольцом в качестве заместителей. Это может свидетельствовать о том, что увеличение молекулярной массы в большей степени связано с увеличением степени замещения.

В отличие от сульфидов содержание тиофенов возрастает и становится преобладающим в высококипящих дистиллятах. Например, в бензиновом дистилляте (40—200°) западносургутской нефти обнаружены

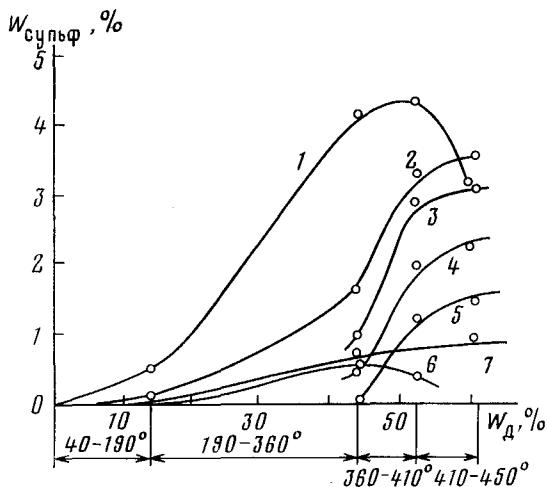
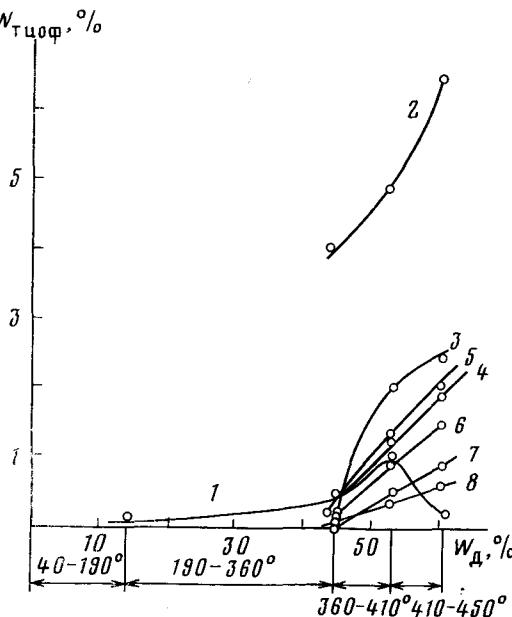


Рис. 2. Распределение тиамоно- (1), тиаби- (2), тиатри- (3), тиатетра- (4), тиапентациклоалканов (5), диалкилсульфидов (6) и тианданов (7) в дистиллятах 40—190, 190—360, 360—410 и 410—450° западносургутской нефти (W_d — выход дистиллята, масс. % от нефти; $W_{\text{сульф}}$ — содержание сульфидов, масс. % от соответствующего дистиллята)

алкилтиофены (100%), составляющие 2—4% относительно общего содержания ОСС. В тиофеновой части дистиллята 190—360° [44] преобладающей структурной группой являются алкилбензотиофены (60—80%), алкилтиофены составляют не более 5—7%. В тиофеновой части дистил-

Рис. 3. Распределение алкилтиофенов (1), алкилбензотиофенов (2), алкилциклоалканобензотиофенов (3), бициклоалканобензотиофенов (4), дibenзотиофенов (5), циклоалканобензотиофенов (6), тиенофenantренов (7), дициклоалканотиенофenantренов (8) в дистиллятах 40—190, 190—360, 360—410 и 410—450° западносургутской нефти (W_d — выход дистиллята, масс. % от нефти; $W_{\text{тиоф}}$ — содержание тиофенов, масс. % от соответствующего дистиллята)



лятов 360—410 и 410—450° [59, 60] в основном содержатся алкилбензотиофены (~40%) и циклоалканобензотиофены (16%). Абсолютное содержание алкилтиофенов максимально в дистилляте 360—410°: при переходе к высококипящему дистилляту наиболее резко увеличивается

ТАБЛИЦА 4

Содержание (масс. % от нефти) основных структурных групп тиофенов и тиациклоалканов высококипящих дистиллятов 370—535° нефти II типа

Структура типа	Прадхое-бей *	Гач-сарак *	Уилмингтон *	Западносургутская ** [57]
(I)	—	—	0,017	0,015
(II)	—	—	0,027	0,015
(IV)	0,18	0,33	0,20	0,50
(V)	0,10	0,24	0,17	0,19
(VI)	0,07	0,17	0,13	0,15
(VII)	0,26	0,35	0,31	0,16
A ***	0,59	0,47	0,63	0,18
(XI)	0,052	0,245	0,193	0,23
(XII)	0,150	0,269	0,272	0,26
(XIII)	0,190	0,262	0,286	0,23
(XIV)	0,160	0,250	0,202	0,17
(XV)	0,119	0,256	0,207	0,06
(XVI)	0,065	0,193	0,195	0,05
(XVII)	0,050	0,250	0,185	—

* Рассчитано по данным работы [8].

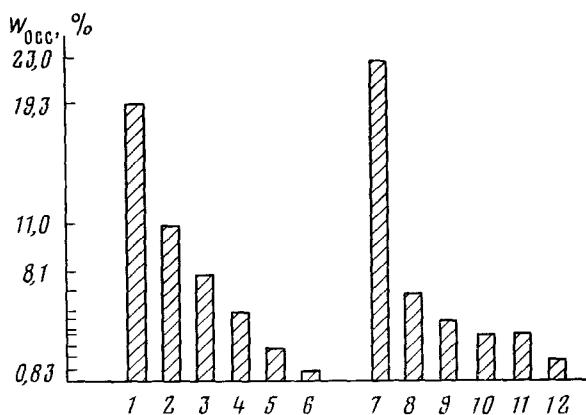
** Дистиллят 410—450°

*** А—сумма высокомолекулярных тиофенов.

содержание циклоалканобензотиофенов и дibenзотиофенов; количество остальных структурных групп тиофенов равномерно увеличивается (рис. 3) [61].

Сравнение количественного содержания структурных групп сульфидов и тиофенов высококипящих дистиллятов различных нефти II типа представлено в табл. 4. Следует отметить, что тиациклоалканы близки по

Рис. 4. Относительное содержание (%) от суммы ОСС) тиамоно- (1), тиаби- (2), тиатри- (3), тиатетра- (4), тиапента- (5), тиагексациклоалканов (6), алкилбензотиофенов (7), циклоалканобензотиофенов (8), бициклоалканобензотиофенов (9), тианинданов (10), дibenзотиофенов (11), алкилтиофенов (12), в дистилляте 40—450° западносургутской нефти



составу, особенно мало отличаются по относительному содержанию алкилтиаби-, алкилтиатри- и алкилтиатетрациклоалканы. Повышенное содержание тиамоноциклоалканов и пониженное — тиаполициклоалканов в западносургутской по сравнению с другими представленными нефтями согласуется с различием в температурах кипения их дистиллятов. По сравнению с сульфидной частью ОСС структурно-групповой состав тиофеновой части этих нефтей различается в большей степени.

Результаты оценки в целом содержания отдельных структурных групп в прямогонных дистиллятах (40—450°) приведены на диаграмме (рис. 4). Видно, что наиболее представительными структурными группами являются алкилбензотиофены, тиамоно-, тиаби- и тиатрициклоалканы; сумма ациклических сульфидов равна 5% [61]. Относительное содержание соединений с возрастающей степенью цикличности равномерно уменьшается для тиациклоалканов и неравномерно — для тиофенов. Как видно из диаграммы, содержание алкилбензотиофенов значительно превосходит содержание всех остальных тиофеновых групп. Это, по-ви-

димому, объясняется большей стабильностью алкилбензотиофенов и возможностью присутствия большого количества изомеров. Вероятно, часть алкилбензотиофенов является продуктом термической деструкции более конденсированных тиофеносодержащих полиядерных структур.

в) Структурно-групповой состав ОСС нефти III типа

В низкокипящих дистиллятах нефти этого типа обнаружено значительное содержание ОСС ($S_{\text{общ}}=0,53$), что на порядок выше, чем в аналогичных дистиллятах нефти I и II типов.

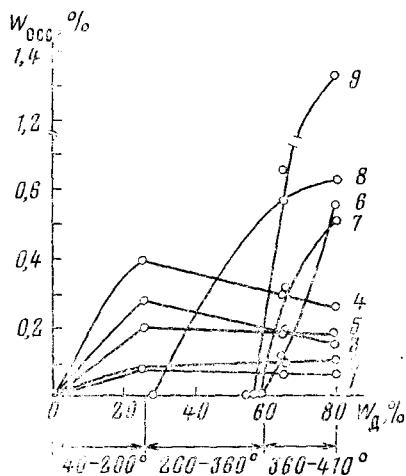


Рис. 5. Распределение алкилциклоалкилсульфидов (1), тиаинданов (2), диалкилсульфидов (3), тиамоноциклоалканов (4), алкилтиофенов (5), циклоалканобензотиофенов (6), бициклоалканобензотиофенов (7), бензотиофенов (8) и дibenзотиофенов (9) в дистиллятах 40—200, 200—360, 360—410° оренбургской нефти (W_d — выход дистиллята, масс. % от нефти; $W_{\text{ОСС}}$ — содержание ОСС, масс. % от соответствующего дистиллята)

С повышением температуры кипения дистиллятов содержание меркаптанов и сульфидов снижается, а тиофенов — повышается (см. табл. 2). При этом снижение содержания меркаптанов больше, чем сульфидов. Абсолютное содержание меркаптанов максимально в дистилляте 200—360°. Меркаптаны низкокипящих дистиллятов представлены в основном первичными и вторичными формами. В дистилляте 200—360° довольно значительное количество циклических меркаптанов [62].

Сульфиды представлены в основном тиамоноциклоалканами и ациклическими сульфидами (рис. 5). Следует отметить, что в этих дистиллятах, в отличие от соответствующих дистиллятов нефти II типа, в значительном количестве содержатся диалкилсульфиды и алкилциклоалкилсульфиды [46]. Среди тиофенов преобладают дibenзотиофены, особенно в дистиллятах 200—360 и 360—410°. Содержание алкилтиофенов незначительно [62]. Кривые распределения дibenзотиофенов, а также циклоалкано- и бициклоалканобензотиофенов в дистиллятах с повышением температуры их кипения более круты, чем соответствующие кривые бензотиофеновых и особенно алкилтиофеновых производных. Эти результаты свидетельствуют о том, что с повышением температуры кипения дистиллята резко возрастает количество конденсированных молекул ОСС.

Таким образом, по структурно-групповому составу тиофенов и характеру их распределения по дистиллятам нефти III типа близки к нефтям I типа, и могут служить сырьем для получения бензо- и дibenзотиофенов.

4. Некоторые обобщения по индивидуальному и структурно-групповому составу ОСС нефти мира

На основании результатов идентификации и исследования структурно-группового состава ОСС бензиновых, керосиновых и газойлевых дистиллятов можно провести некоторые сопоставления и обобщения. Основными компонентами дистиллятов 40—535° нефти тиофенового типа являются бензо- и дibenзотиофены, нефти сульфидного типа — тиациклоалканы и бензотиофены, нефти меркаптанового типа — дibenзо-тиофены, тиациклоалканы, ациклические сульфиды и меркаптаны.

ТАБЛИЦА 5

Структурно-групповой состав сульфидов дистиллятов (190—360°) нефти
II типа (относительное содержание, %)

Структура типа	Нефти					
	Арланская [23]	Западносургутская [44]	Самотлорская [45]	Южно-узбекские [33] *	Хаудаг [31] *	Кызыл-Тумшук [34] *
(III)	4,71	3,30	3,20	6,4	3,6	2,8
(XI)	45,58	56,0	57,58	59,4	59,2	53,0
(XII)	20,99	16,6	20,96	19,7	25,0	24,0
(XIII)	12,66	13,0	8,54	8,7	10,4	9,4
(XIV)	4,71	5,40	2,44	1,9	1,3	3,6
(XVIII)	6,94	3,1	3,66	1,7	0,5	4,7
(XIX)	2,99	3,2	3,12	2,2	—	2,5
(XX)	1,42	—	0,50	—	—	—

* Рассчитано по данным работ [33,34].

Тиациклоалканы представлены в основном пяти- и шестичленными изомерами. Степень цикличности возрастает с повышением температуры кипения фракций. Для тиамоноциклоалканов характерно максимальное содержание изомеров, имеющих наибольшее число заместителей, причем заместители соединены с разными атомами углерода. В керосиновом дистилляте (150—250°) α , α' -дикарбонильтиамоноциклоалканов с заместителями только нормального строения содержится 25%, а в дизельном дистилляте (190—360°) подобных структур $\sim 5\%$ от общего числа тиамоноциклоалканов [23].

Детальное сопоставление структурно-группового состава сульфидов, выделенных из дизельных дистиллятов (190—360°) нефти сульфидного типа, показывает, что они близки по качественному составу (табл. 5). Количественное содержание отдельных структурных групп в дистиллятах высокосернистых нефтей (например, арланская, западносургутская) примерно одинаково; в дистиллятах сернистых нефтей (самотлорская) соответствующие структурные группы содержатся в меньшем количестве. Однако значения относительного содержания аналогичных структур довольно близки в дистиллятах нефтей одного типа. Так, содержание основных компонентов — тиамоно- и тиабициклоалканов различается не более чем на 15—20%. Этот результат важен для практического использования нефтяных сульфидов.

Сопоставление количественного содержания отдельных структурных групп тиофенов различных нефтей выявило некоторые особенности. В дистиллятах высокосернистых нефтей типа II преобладают бензотиофены [9]. В дистиллятах сернистых нефтей этого типа примерно в равных количествах обнаружены как тиофены, так бензотиофены и нафтенобензотиофены [45]. В дистиллятах нефтей I и III типов значительно преобладают конденсированные производные бензо- и дibenзотиофенов.

Из рассмотренных выше данных следует, что относительное содержание индивидуальных и структурных групп ОСС в пределах каждого класса (сульфидов, тиофенов, бензотиофенов, нафтенобензотиофенов), так же как в случае углеводородов [63], для различных нефтей примерно одного порядка; содержание каждого из классов соединений в нефтях различно.

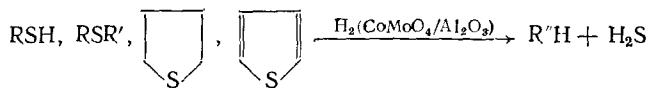
На основании приведенных данных можно заключить, что некоторые нефтяные дистилляты могут служить реальным источником получения природных меркаптанов, тиациклоалканов, бензотиофенов, дibenзотиофенов и т. д.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕРКАПТАНОВ, СУЛЬФИДОВ И ТИОФЕНОВ НЕФТИ

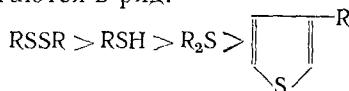
Нефтяные ОСС представляют собой смесь однотипных структур различной молекулярной массы, причем функциональность молекул, как правило, падает с увеличением молекулярной массы. Поэтому можно

предположить, что в химии нефтяных ОСС будут успешно применяться только те реакции, которые проявляют малую селективность внутри гомологического ряда и в то же время высокочувствительны к функциональным особенностям молекул. В связи с этим немногие из известных реакций индивидуальных меркаптанов, сульфидов тиофенов нашли приложение к нефтяным объектам.

Наиболее изученной в этом плане является реакция гидрогенолиза — один из эффективных методов десульфурирования всех групп ОСС:



Катализаторами гидродесульфурирования ОСС являются окислы или сульфиды кобальта, молибдена, вольфрама, никеля, железа или их смеси на окиси алюминия. Процесс ведут под давлением водорода от 4 до 70 ат при температуре 300—425° (в зависимости от состава ОСС и их содержания в нефтепродуктах) [64]. По способности к гидродесульфурированию ОСС располагаются в ряд:

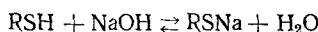


В зависимости от условий процесс можно проводить с количественным превращением ОСС. Более жесткие условия требуются при гидродесульфурировании соединений большей молекулярной массы, высокой степени цикличности и конденсации. Гидрогенолиз получил широкое применение в промышленных многотоннажных процессах очистки нефтепродуктов от серы, а также в аналитической практике.

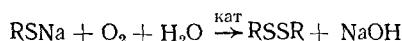
Ниже рассмотрены реакции, характерные для определенных групп ОСС.

1. Реакции нефтяных меркаптанов

Меркаптаны — наиболее реакционноспособные соединения среди ОСС; они обладают кислотными свойствами и довольно легко реагируют со щелочами:

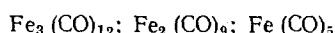


Реакция обратима, гидролизом меркаптаны могут быть регенерированы, поэтому степень превращения даже легкокипящих меркаптанов невелика. Алифатические меркаптаны реагируют тем легче, чем меньше длина их углеродной цепи и степень разветвления. Добавка так называемых «солютайзеров» повышает глубину превращения. В качестве солютайзеров испытаны *m*- и *n*-крезолы, фенол, этанол и метанол [65, 66]. Применение последнего дает возможность получить почти теоретическую глубину превращения меркаптанов (90—95%). Однако после регенерации выход меркаптанов не превышает 60% [66], поскольку они легко окисляются кислородом воздуха до дисульфидов. Высокая степень извлечения нефтяных меркаптанов (40—60%) наблюдается при их обработке раствором KOH с моноэтаноламином [36]. Последующее окисление полученных меркаптанов в дисульфиды протекает в присутствии катализаторов — хлористой меди или натриевой соли дисульфофталоцианина кобальта $\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_8\text{S}_2\text{CoNa}_2$:



Метод позволяет практически полностью удалить меркаптанную серу из бензинов [66], фракций легких углеводородов, газоконденсатов [67].

Образование дисульфидов возможно в растворе уксусной кислоты в присутствии тетраацетата свинца [3] и в концентрированной серной кислоте. Меркаптаны способны к замещению карбонилов в железокарбонильных комплексных соединениях [68]:

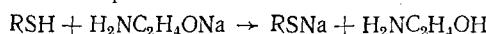


Относительная реакционная способность ОСС соответствует ряду (в отношении 14:9:1)



Наиболее полно меркаптаны взаимодействуют с додекарбонилом железа с образованием железотрикарбонилмеркаптидов. При пропускании сухого хлористого водорода через раствор железотрикарбонилмеркаптидов в додекане при повышенных температурах образуются соответствующие меркаптаны. Обработка этого раствора хлорной медью позволяет получить дисульфиды. Окисление концентрированной азотной кислотой приводит к количественному выходу соответствующей алкилсульфокислоты (выделена в виде натриевой соли) [68]. Натриевые соли сульфокислот могут быть получены окислительным хлорированием нефтяных меркаптанов с последующим омылением щелочью [69].

Нефтяные меркаптаны реагируют с окислами и солями тяжелых металлов. Изучены реакции с азотнокислым серебром [38], ацетатом кадмия, хлоридом [65] и ацетатом ртути [66]; во всех случаях степень превращения меркаптанов невелика ($\sim 60\text{--}70\%$). В реакции с ацетатом ртути третичные меркаптаны разрушаются с разрывом связи C—S. Менее чувствительна к структурным особенностям меркаптанов реакция с аминоэтоксидом натрия в безводном этилендиамине [37]:



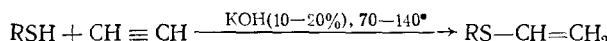
Превращение меркаптанов почти количественное.

Из нефтяных меркаптанов в реакции с 1,2-дибромэтаном получены биссульфиды:



Реакция протекает в спиртовом растворе щелочи. Выход биссульфидов составляет 75—85% [70]; полученные продукты являются эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции полиметилметакрилата.

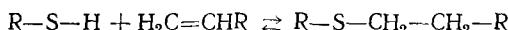
Меркаптаны нефти — доступное сырье для синтеза винилсульфидов [71]:



Реакция проходит количественно; полученные вещества могут найти применение в качестве инсектицидов, флотореагентов, основ для лаков. Конденсация меркаптанов бензиновых и керосиновых дистиллятов с этиленхлоргидрином с последующим их окислением и дегидратацией позволяет получить винилалкилсульфоны, являющиеся эффективными гербицидами [72];



Нефтяные меркаптаны достаточно полно взаимодействуют с олефинами [73, 74].



Тиилирование C—C-связи олефинов проводили меркаптанами низкокипящих фракций (40—200°) оренбургской нефти, содержащей 0,22 масс.-% меркаптанной и 0,25 масс.-% сульфидной серы [62]. В качестве катализаторов использовали перекись бензоила, хлористый алюминий, этиленалюминийдихлорид и алюминийсодержащий каталитический комплекс. Полученные результаты свидетельствуют о довольно высокой степени конверсии нефтяных меркаптанов (70—80%). Из исследованных олефинов лучшие результаты получены для 2-метилпентена-1, имеющего в цепи активный карбкатион при двойной связи, а из лучших катализаторов — этиленалюминийдихлорид и активный алюминийсодержащий комплекс. Анализ группового состава полученного продукта хорошо согласуется с данными физико-химического исследования сульфидного концентрата, выделенного из такой фракции экстракцией серной кислотой. Сопоставление структурно-группового состава сульфидов, присутствующих в

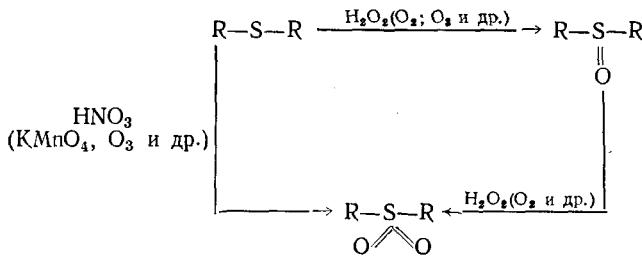
бензиновом дистилляте и полученных из нефтяных меркаптанов, показывает, что основная масса первых сульфидов имеет более низкий молекулярный вес, чем полученных из меркаптанов [62].

Для взаимодействия с олефинами меркаптанового концентрата, полученного из более высококипящего дистиллята (200—360°), с содержанием меркаптанной серы 8,25% характерна более низкая степень конверсии [62]. Это объясняется, по-видимому, меньшей активностью по отношению к тиилированию меркаптанов циклического характера, которых в данном концентрате обнаружено ~30% от общего количества ОСС. Из испытанных олефинов наиболее активными в реакции с меркаптанами оказались низкомолекулярные олефины — изопрен, 2-метилпентен-1 [74, 62]. Проведенные исследования показывают, что алифатические меркаптаны почти количественно могут быть превращены в сульфиды, которые более удобны для выделения и исследования структурно-группового состава, поскольку, как показано выше, меркаптаны при выделении окисляются, а при анализе методом ГЖХ наблюдается интенсивная коррозия детектора.

Возможность каталитического превращения нефтяных меркаптанов в сульфиды позволяет рассматривать меркаптаны содержащие нефти и газоконденсаты как дополнительный источник сырьевых ресурсов для получения сульфидов.

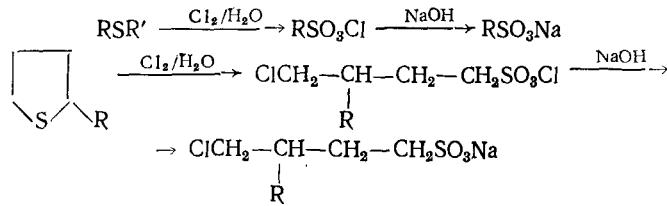
2. Реакции нефтяных сульфидов

В последние 10—15 лет интенсивно изучаются реакции окисления нефтяных сульфидов до сульфоксидов и сульфонов.



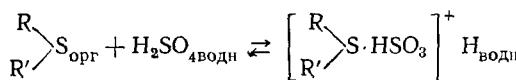
Окислителями в этих реакциях являются перекись водорода [2, 75], кислород воздуха в присутствии переходных металлов, их окислов и сульфидов [76], гетерополикислоты [77], органические гидроперекиси и др. Наиболее высокая селективность и степень конверсии достигается при проведении реакции при 70—80° в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 . Выход сульфоксидов составляет 70—80% [2]. В зависимости от условий окисление можно вести до получения сульфонов с выходом 90—100%. Сульфиды с большей молекулярной массой окисляются в более жестких условиях. Эта реакция имеет большое значение для получения веществ, обладающих биологической активностью [78], комплексообразующей способностью [79], т. е. веществ с более ценными свойствами, чем исходные нефтяные сульфиды.

Различные фракции сульфидов, выделенные из дистиллятов высокосернистых нефтей, легко подвергаются окислительному хлорированию. Последующее омыление продуктов реакции позволяет получать натриевые соли сульфокислот [80].



Серную кислоту издавна использовали для очистки нефтепродуктов от ОСС. Установлено, что взаимодействие нефтяных сульфидов с сер-

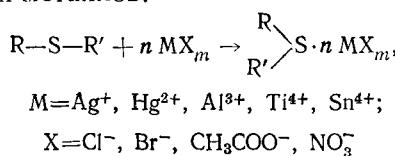
ной кислотой протекает экзотермично [18, 81] с образованием протонированного комплекса:



Степень протонизации зависит от молекулярной массы, строения сульфида, концентрации серной кислоты и температуры экстракции. С увеличением молекулярной массы сульфида протонизация протекает при более низкой температуре и с более концентрированной кислотой [9, 82].

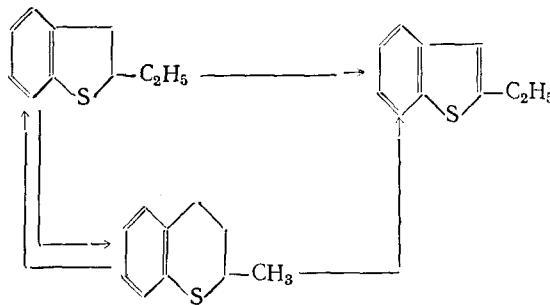
Кроме серной кислоты в качестве протонирующих агентов испытаны HI [83], HF [55], дигидрохлорид сульфата меди [84]; два первых реагента не нашли широкого применения из-за наличия побочных процессов (разрыва связи C—S в сульфидах с третичным атомом углерода в α -положении к атому серы, соэкстракции ароматических углеводородов, превалирования реакции с ароматическими углеводородами) и трудностей регенерации извлеченных сульфидов. Дигидрохлорид сульфата меди — более мягкий протонирующий агент, активный в реакциях с низкомолекулярными сульфидами.

Нефтяные сульфиды довольно легко вступают в реакции присоединения с солями тяжелых металлов:



Установлено, что с повышением молекулярной массы и уменьшением степени симметрии сульфидов их реакционная способность снижается [85]. Поэтому ртутные производные получены в основном для сульфидов бензино-лигроиновых дистиллятов [5]. Соли титана [86] и алюминия [87] оказались менее селективными комплексообразователями, так как они активно реагируют и с другими гетероорганическими соединениями, содержащими азот и кислород.

Перспективна реакция катализитического дегидрирования и изомеризации тиагетероциклоалканов разнообразного строения:

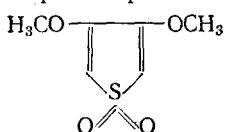


Показано [88], что превращение происходит по ионной схеме путем последовательного отщепления гидрид-иона и протона. Найдено, что на катализаторах ACK-Na или на ACK, обработанном хинолином, эти превращения эффективны.

3. Реакция нефтяных тиофенов

Несмотря на значительное содержание в нефтях тиофенов различного строения, состав и свойства их изучены в меньшей степени, чем сульфидов и меркаптанов. Вероятно это обусловлено трудностями выделения их из смеси с ароматическими углеводородами и другими серу-содержащими соединениями и тем, что основная их масса содержится в малоизученных высококипящих нефтяных дистиллятах.

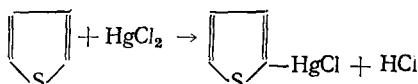
Тиофены более стабильны по отношению к окислению, чем сульфиды. Введение в молекулу тиофена электронодонорных заместителей способствует его окислению до сульфона [89]. Устойчивые сульфоны образуются при наличии двух симметрично расположенных заместителей:



В результате действия сильных окислителей боковые цепи карбоксилируются. Что касается степени окисления нефтяных тиофенов, то имеющиеся в литературе данные не позволяют провести четкого анализа, поскольку полученные оксидаты охарактеризованы лишь молекулярной массой, температурой кипения и не выделены сульфоны нефтяных тиофенов [3, 90, 91].

Для тиофенов характерны реакции электрофильного замещения, что связано с повышенной электронной плотностью в α -положении, обусловленной наличием атома серы. Авторы работы [92] использовали метод сульфирования для выделения смеси тиофенов из нефтяных дистиллятов; степень извлечения их не превышала 45%.

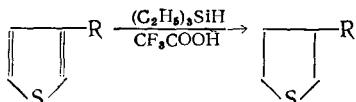
В реакциях с солями двухвалентной ртути тиофены образуют металлогорганические производные:



Однако регенерация тиофенов из меркурированных продуктов проходит с большими потерями [93]. Поэтому эта реакция не нашла большого практического применения.

В серии работ [94—96] при исследовании средних и высококипящих дистиллятов в аналитическом плане применялся метод деалкилирования тиофенов, свободных от других групп ОСС. Возможно, реакция деалкилирования будет иметь практическое значение для анализа достаточно очищенных концентратов нефтяных тиофенов.

С целью превращения нефтяных тиофенов в соответствующие сульфиды успешно может быть использована реакция ионного гидрирования [97] трифторуксусной кислотой и триэтилсиланом:



Результаты экспериментов по гидрированию концентратов тиофенов различного состава указывают, что для достижения 70—86%-ной степени превращения смеси тиофенов необходимы более жесткие условия (большая длительность и большой избыток трифторуксусной кислоты), чем при гидрировании индивидуальных тиофенов [98]. Исследование структурно-группового состава полученных продуктов указывает, что основными соединениями являются монотиациклоалканы и тиаинданы; по-видимому, гидрированию подверглись производные тиофенов и бензо-тиофенов, причем в последних прогидрировано лишь тиофеновое кольцо.

Сернокислотные концентраты ОСС после реакции ионного гидрирования содержат до 70% тиациклоалканов и 20% тиаинданов, а суммарное содержание сульфидов составляет 96%. Таким образом, применение метода ионного гидрирования позволяет повысить на 15—20% содержание сульфидов в сернокислотных концентратах [23].

Поскольку ароматические углеводороды (бензол, нафталин и их гомологи) даже в жестких условиях в реакцию ионного гидрирования не вступают, этот метод применим для гидрирования тиофенов сернисто-ароматических концентратов, тем более что получение их возможно

(см. стр. 334) при действии любых растворителей, селективно извлекающих ароматические углеводороды. Дальнейшее разделение ароматических и сераорганических соединений можно проводить методом серно-кислотной экстракции [16, 18]. Этим путем достигается получение двух практически важных продуктов: сульфидных концентратов и ароматических углеводородов.

Перспективно также использование метода ионного гидрирования для превращения тиофенов непосредственно в дистиллятах в соответствующие тиациклоалканы, которые затем извлекаются; это особенно ценно при исследовании состава ОСС высококипящих дистиллятов нефти.

V. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Исследования состава и свойств нефтяных сульфидов позволили найти области их практического применения; в ряде случаев проведены широкие полупромышленные испытания (рис. 6). Большое практическое

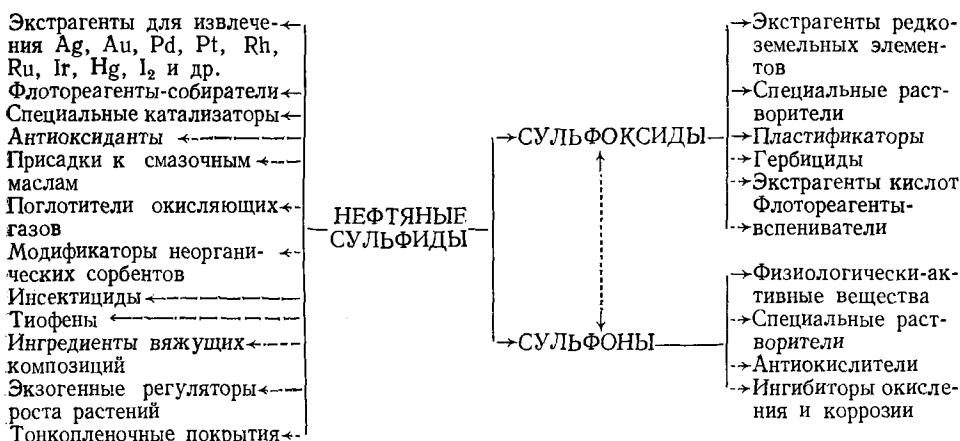


Рис. 6. Области применения сульфидов нефтяных дистиллятов; сплошные стрелки — испытано в полупромышленном масштабе; пунктир — испытано в лаборатории

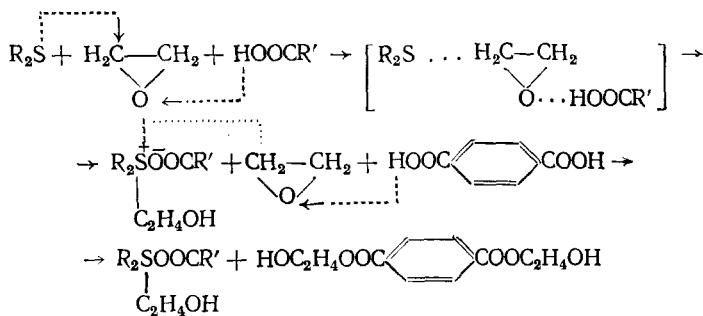
значение имеет реакция окисления нефтяных сульфидов до сульфоксидов и сульфонов; получение и свойства последних подробно рассмотрены в обзоре [79]. Показано, что сульфоксиды могут найти широкое применение в гидро- и цветной металлургии, в качестве экстрагентов и флотореагентов. Исследованиями последних лет установлено, что сульфоксиды могут быть использованы также в химической и нефтехимической промышленности как эффективные растворители фенолов, резорцина, пирокатехина, гидрохинона [99], ароматических углеводородов [100], кислых окислов (SO_2 , NO_2), содержащихся в выбрасываемых в виде отходов в окружающую среду газах [101], и в качестве сырья для получения сульфонов.

Разработан экстракционный способ очистки серной [102] и уксусной [103] кислот от монохлоруксусной с помощью сульфоксидов. Успешно испытаны сульфоксиды для извлечения низших монокарбоновых кислот из сточных вод [104] и сернистого ангидрида из промышленных выбросов в атмосферу [105].

Некоторые области непосредственного использования нефтяных сульфидов рассмотрены ниже.

1. Сульфиды — катализаторы окисления терефталевой кислоты

Известно, что индивидуальные ОСС, например тиациклогексан [106], являются эффективными катализаторами оксиэтилирования терефталевой кислоты.



Показано [107], что нефтяные ОСС, так же как тиациклогексан в реакции с окисью этилена и терефталевой кислотой, превращаются в сульфониевую соль. Полученный активный комплекс проявляет высокую селективность при образовании *бис*- β -оксиэтилтерефталата.

Испытаны концентраты ОСС и очищенные сульфиды, выделенные из нефтяных дистиллятов [23]. Оказалось, что повышение концентрации сульфидной серы с 10,6 до 22,4% существенно сказывается на каталитической активности сульфидных концентратов, что связано с уменьшением содержания в них тиофеновых производных. Отмечается, что целесообразнее предварительно получать сульфониевые соли на основе концентратов ОСС, окиси этилена и терефталевой кислоты, и использовать их в качестве катализаторов.

В результате комплексного исследования оказалось, что использование концентратов ОСС (при $S_{\text{сульф}} \geq 20\%$) на стадии оксиэтилирования терефталевой кислоты позволяет получать полиэтилентерефталат с удовлетворительными физико-механическими показателями.

2. Нефтяные сульфиды — высокоеффективные экстрагенты благородных металлов

Реакция комплексообразования сульфидов с солями различных металлов имеет огромное практическое значение для концентрирования и разделения серебра [108, 109] и металлов группы платины [29]. В работе [108] представлены результаты исследований по извлечению серебра нефтяными сульфидами различного строения; достигнуто почти количественное выделение серебра с получением металла высокой чистоты.

Проведено исследование экстракции платиновых металлов нефтяными сульфидами в присутствии гидроперекисей кумола и амила; показано, что из солянокислых растворов (0,5—5,0 M) все платиновые металлы извлекаются с высоким коэффициентом распределения [29]. Установлена зависимость скорости экстракции платиновых металлов от природы разбавителя. Показана возможность селективного разделения благородных металлов при их совместном присутствии на стадии регенерации [29].

3. Нефтяные сульфиды — эффективные флотореагенты

Изучена возможность применения нефтяных сульфидов в качестве реагентов-собирателей и реагентов-вспенивателей при флотации сульфидных медно-никелевых, медно-молибденовых руд [110—112]. Собирательные и пенообразовательные свойства сульфидов сравнивались с распространенными в практике флотации реагентами, такими как бутиловый ксантогенат калия и вспениватель Т-66. Показано, что сульфиды по собирательной способности приближаются к ксантогенату, а их пенообразовательная способность выше, чем у вспенивателя Т-66. Температура кипения сульфидных фракций (т. е. их молекулярная масса) мало влияет на результаты флотации. Наблюдается некоторое снижение пенообразующей способности сульфидов по мере повышения температуры кипения. Показано, что применение нефтяных сульфидов при обогащении сульфидных полиметаллических руд повышает степень извлечения цветных и благородных металлов и значительно снижает стоимость флотационных реагентов.

4. Нефтяные сульфиды — экзогенные регуляторы роста злаковых растений

Проведены исследования показавшие высокую эффективность применения сульфидов в качестве некорневой подкормки для ржи и пшеницы [113]. Из экспериментальных данных следует, что сульфиды оказывают положительное влияние на поступление азота в растения, а также способствуют более интенсивному образованию белковых веществ. Опрыскивание посевов яровой пшеницы и озимой ржи раствором сульфидов повышает урожай и качество зерна, а также сбор белка с гектара. При подкормке нефтяными сульфидами урожай некоторых сортов пшеницы повышается на 13,5%.

5. Концентраты ОСС как вяжущие добавки к грунтам

Сераорганические соединения проявляют хорошую адгезию, поэтому представляло интерес испытать их в качестве добавок к грунтам. В композицию вяжущих веществ, состоящих из сырой нефти и цемента, добавляли от 0,9 до 1,1% концентратов ОСС. Результаты испытаний показали, что при дозировке с добавкой ОСС вяжущего материала в количестве 9,1—11,15% от массы сухого грунта прочность грунта увеличивается на 30—50%, а коэффициент водоустойчивости на 11—15% по сравнению с грунтами, укрепленными нефтью с добавкой цемента [114]. Таким образом, пылеватые пески, укрепленные разработанным вяжущим материалом, имеют более высокие физико-механические свойства.

* * *

В заключение следует подчеркнуть, что изучение структурно-группового состава ОСС нефтяных дистиллятов является трудоемкой и сложной задачей. Однако эти исследования не только расширяют наши представления об основных компонентах нефтей, но и в сочетании с разработкой промышленных способов их выделения позволяют создать научную основу для рационального использования богатейших запасов интересных в практическом отношении и труднодоступных в синтетическом плане сераорганических соединений; они также дают возможность на основе изучения химических превращений ОСС разработать способы получения разнообразных би- и полифункциональных соединений, имеющих большое практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гальперн Г. Д. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1395.
2. Караплова Е. Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970, с. 202.
3. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М.: Химия, 1973, с. 307.
4. Advances in Petroleum Chemistry and Refining, v. 3. Ed. McKetta J. J., Jr., Intersc. Publ., New York — London, 1960, p. 125.
5. Obolentsev R. D. Sulfo-Organic Compounds in Oils of USSR. Proc. VII World Petroleum congr. London, 1968, p. 110.
6. Thompson C. J., Coleman H. J., Hopkins R. L., Rall H. T. Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 1562.
7. Hopkins R. L., Coleman H. J., Rall H. T. Ibid., 1969, v. 41, p. 2041.
8. Rall H. T., Thompson C. J., Coleman H. J., Hopkins R. L. Sulfur Compounds in Crude Oil. Washington USA, Bureau of Mines, Bulletin 659, 1972, p. 187; C. A., 1973, v. 80, 60377.
9. Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Никитина Т. С., Вольцов А. А., Никитина В. С. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 921.
10. Зимина К. И., Полякова А. А., Сирюк Л. Г., Бродский Е. С., Каламашвили Е. А. В. кн.: Состав ромашкинской нефти. Прага, 1977, с. 183.
11. Dooley J. E., Hirsch D. J., Coleman H. J., Thompson C. J. USA Bureau of Mines, Bartes Ville Report of Investigation № 7821, p. 30; C. A., 1974, v. 81, 122976.
12. Dooley J. E., Thompson C. J., Hirsch D. J., Ward C. C. Hydrocarbon Process, 1974, v. 53, p. 93.
13. Thompson C. J., Dooley J. E., Vogh I. W., Hirsch D. Ibid., 1974, v. 53, p. 193.
14. Hirsch D. J., Dooley J. E., Coleman H. J. USA Bureau of Mines, RJ — 1974, № 7875, p. 77; C. A., 1974, v. 81, 108165.
15. Dooley J. E., Hirsch D. J., Thompson C. J., Ward C. C. Hydrocarbon Process, 1974, v. 53, p. 187.

16. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Деминцев В. Н. Нефтехимия, 1965, т. 5, с. 741.
17. Паис М. А., Богданов В. С., Бондаренко М. Ф., Портнова Т. В. Там же, 1980, т. 20, с. 607.
18. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Там же, 1968, т. 8, с. 453.
19. Бондаренко М. Ф., Ляпина Н. К., Понькина А. С. Доклады нефтехимической секции. Материалы к научно-производственной конференции по экстракции и адсорбции. Уфа, 1972, № 6, с. 62.
20. Никитина В. С., Ляпина Н. К., Улендеева А. Д. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 594.
21. Плюснин А. Н., Нестеренко В. И., Сагаченко Т. А. Там же, 1976, т. 16, с. 144.
22. Рыжова Г. Л., Нехорошев В. П., Слижов Ю. Г. Там же, 1977, т. 17, с. 910.
23. Никитина В. С., Ляпина Н. К., Саттарова Ф. Г., Любопытова Н. С., Парфенова М. А. Там же, 1971, т. 11, с. 264.
24. Нуманов И. У., Скобелина А. И., Гизатова Б. И. В сб.: Химия в Таджикистане. Душанбе: Дониш, 1974, с. 121.
25. Бродский Е. С., Хайтбаев Х., Гусинская С. Л. ДАН УзССР, 1974, № 12, с. 26.
26. Кондаков Д. И., Ляпина Н. К., Никитина В. С., Смаркалов А. А., Никитин Ю. Е., Парфенова М. А. В сб.: Химия и физика нефти и нефтехимический синтез. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1976, с. 224.
27. Езова Л. К., Иванова Н. М., Спиркин В. Г., Идиатуллин Г. З., Лотарева Н. М., Герман В. М., Гресев В. Ф., Баширов А. Ш., Архипов Ф. И. Нефтепереработка и нефтехимия, 1966, № 10, с. 3.
28. Никитин Ю. Е., Муринов Ю. И., Егуткин Н. Л., Розен А. М., Минеева Н. З., Куватов Ю. Г., Карташева А. Г. В сб.: Химия и физика нефти и нефтехимический синтез. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1976, с. 37.
29. Кузмичев Г. В., Ляпина Н. К., Никитин Ю. Е., Булганина Л. П., Муринов Ю. И., Колосницын В. С., Макарова Т. С., Кузмичев Е. Г. В сб.: Нефтехимический синтез и технический прогресс (тезисы докладов). Уфа, 1976, с. 104.
30. Карапулова Е. Н., Гальперн Г. Д. ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 583.
31. Хитрик А. А., Бурмистрова Т. П., Латыпов Р. М., Гальперн Г. Д. Труды КХТИ, Казань, 1972, т. 50, с. 95.
32. Карапулова Е. Н., Смирнов Б. А., Гальперн Г. Д. Нефтехимия, 1961, т. 1, с. 339.
33. Гальперн Г. Д., Бобруйская Т. С., Бродский Е. С., Бардина Г. А., Карапулова Е. Н., Хмельницкий Р. А., Полякова А. А. Там же, 1970, т. 10, с. 741.
34. Наумов И. У., Бродский Е. С., Скобелина А. И., Хмельницкий Р. А. Там же, 1969, т. 9, с. 776.
35. Кучерява Н. Н., Жердева Л. Г., Сирюк А. Г., Сладковская О. А. Химия и технология топлив и масел, 1974, № 6, с. 51.
36. Мазгаров А. М., Ахмадуллина А. Г., Туков Г. В., Фомин В. А., Ваюш Т. М., Кижев Б. В., Вейман Е. А., Фаткуллина А. Ф. Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 5, с. 28.
37. Hopkins R. L., Smith H. M. Anal. Chem., 1954, v. 26, p. 206.
38. Оболенцев Р. Д., Макова Е. А., Ибрагимова Ф. Ш., Любопытова Н. С. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 899.
39. Tyurin V. D., Gubin S. P., Nametkin N. S. IX World Petroleum Congr. Tokyo: Preprint, 1975, p. 217.
40. Парфенова М. А., Бродский Е. С., Зимина К. И., Ляпина Н. К., Никитина В. С., Кабабеков Г. Г., Симеонов А. А., Каламашвили Е. М. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 902.
41. Мельникова Л. А., Ляпина Н. К., Карманова Л. П. Там же, 1980, т. 20, с. 612.
42. Мельникова Л. А., Карманова Л. П., Ляпина Н. К., Смаркалов А. А., Любопытова Н. С., Никитина Т. С. Там же, 1979, т. 19, с. 273.
43. Оболенцев Р. Д., Байкова А. Я. Сераорганические соединения нефти Урало-Поволжья и Сибири. М.: Наука, 1973, с. 181.
44. Парфенова М. А., Ляпина Н. К., Бродский Е. С., Никитина Т. С. Нефтехимия, 1977, т. 17, с. 156.
45. Парфенова М. А., Ляпина Н. К., Никитина Т. С., Смаркалов А. А. Там же, 1977, т. 17, с. 315.
46. Мельникова Л. А., Ляпина Н. К., Карманова Л. П., Смаркалов А. А., Парфенова М. А. Там же, 1978, т. 18, с. 291.
47. Криволапов С. С. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Баш. ГУ, 1968.
48. Аллилуева Т. И. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Баш. ГУ, 1969.
49. Brown V., Meyerson S. Ind. Eng. Chem., 1952, v. 44, p. 2620.
50. Birch S. F., McAllan D. T. J. Inst. Petrol., 1951, v. 37, p. 443.
51. Thompson C. J., Coleman H. J., Rall H. T., Smith H. M. Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 175.
52. Birch S. F., Collum T. V., Dean R. A., Denyer L. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 240.
53. Carruthers W. S. Nature, 1955, v. 176, p. 790, p. 4486.
54. Richter F. P., Williams K. L., Meisel S. L. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2166.
55. Coleman H. J., Thompson C. J., Hopkins R. L., Foster N. G., Whisman M. L., Richardson D. M. J. Chem. Eng. Data, 1961, v. 6, p. 464.
56. Carruthers W. S., Douglas A. G. J. Chem. Soc., 1964, v. 205, p. 4077.
57. Carruthers W. S., Stewart H. M. Ibid., 1967, v. 211, p. 560.
58. Парфенова М. А., Ляпина Н. К., Бродский Е. С., Никитина В. С., Смаркалов А. А. В сб.: Нефтехимический синтез и технический прогресс (тезисы докладов). Уфа, 1976, с. 51.

59. Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Никитина Т. С., Бродский Е. С., Улендеева А. Д. Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 619.
60. Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Никитина Т. С., Бродский Е. С., Улендеева А. Д. Там же, 1980, т. 20, с. 747.
61. Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Улендеева А. Д. Там же, 1980, т. 20, с. 908.
62. Мельникова Л. А. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФАН СССР, 1980.
63. Россини Ф. Д., Мейер Б. Дж., Стрейф А. Дж. Углеводороды нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1957, с. 365.
64. Оболенцев Р. Д., Машкина А. В. Гидрогенолиз сераорганических соединений нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961, с. 131.
65. Оболенцев Р. Д., Криволапов С. С., Аллилуева Т. И., Галеева Г. В., Никитина В. С., Канева Р. Л., Люшина Н. Н. В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Высшая школа, 1968, т. 8, с. 341.
66. Воробьева А. И., Киселева С. Х., Горина В. М., Гуревич М. А., Оболенцев Р. Д. Химия и технология топлив и масел, 1971, № 9, с. 12.
67. Анисянян А. А., Салтыкова Н. М., Жарова А. Г. Газовая пром., 1971, т. 11, с. 40.
68. Наметкин Н. С., Тюрин В. Д., Кукина М. А. Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 807.
69. Прочухан А. С. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Уфа: Баш. ГУ, 1968.
70. Прохоров Г. М., Зайнуллина Р. В., Лукманова А. С., Заев Е. Е., Любопытова Н. С., Хвостенко В. И., Аминев И. Х., Галкин Е. Г. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 285.
71. Прилежаева Е. Н., Пивоварова Т. Е., Снегозкий В. И., Сюндюкова В. Х., Шарф В. З., Сабурова П. В., Петунова А. Л., Лукин В. А. В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Высшая школа, 1972, т. 9, с. 198.
72. Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Уварова Н. И., Караваева В. М. В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Изд. АН СССР, 1959, т. 2, с. 337.
73. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Кунакова Р. В., Шарипова Ф. В., Канзафаров Ф. Я., Гайсин Р. Д., Сангалов Ю. А. В сб.: Каталитический синтез органических соединений серы. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1979, с. 15.
74. Ляпина Н. К., Мельникова Л. А., Парфенова М. А., Улендеева А. Д. В сб.: IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. Рига: Зиннатне, 1980, с. 328.
75. Whitehead F. V., Dean R. A., Fidler F. A. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3632.
76. Авеева Л. Б., Машкина А. В. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 461.
77. Варнакова Г. В., Загряцкая Л. М., Сулейманова З. А., Масагутов Р. М., Шарипов А. Х., Яковleva B. N., Власова Л. А., Кирюк Н. П., Машкина А. В. В сб.: Каталитический синтез органических соединений серы. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1979, с. 66.
78. Кашафтдинов Г. А., Мазитова Ф. Н., Игламова Н. А. Тезисы докл. XIV Научн. сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефлей. Рига: Зиннатне, 1976, с. 70.
79. Никитин Ю. Е., Муринов Ю. И., Розен А. М. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 2233.
80. Дронов В. И., Еникеев Р. С. В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.—Л.: Химия, 1964, т. 7, с. 415.
81. Оболенцев Р. Д., Ляпина Н. К., Никитина В. С., Парфенова М. А. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 125.
82. Парфенова М. А. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФАН СССР, 1978.
83. Lien A. P., McCauley D. A. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 2698.
84. Ляпина Н. К., Никитина Т. С., Парфенова М. А., Налетова Г. П. Тезисы докл. II Нефтехимического симпозиума социалистических стран. Лейпциг, 1980, с. 70.
85. Оболенцев Р. Д., Бухаров В. Г., Файзуллина Н. К. В сб.: Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Уфа: Изд. БФАН СССР, 1960, т. 3, с. 51.
86. Гончаров И. В., Туров Ю. П., Елецкий Н. П., Плюснин А. Н. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 149.
87. Рыжкова Г. Л., Полякова А. А., Нехорошев В. П., Коган Л. О., Слижов Ю. Т. В сб.: Минеральное сырье и нефтехимия. Томск, 1977, с. 136.
88. Викторова Е. А., Вагабов М. В., Данилова Т. А., Карабанов Э. А. В сб.: Каталитический синтез органических соединений серы. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1979, с. 115.
89. Гвоздецкая В. П. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 4, с. 900.
90. Рождественская А. А., Кроль Б. Б., Кучерявая Н. П. Труды ВНИИП: Методы исследований нефти и нефтепродуктов. М.: Химия, вып. 10, 1967, с. 121.
91. Виробянц Р. А., Гоник В. К., Тарасова Г. Ф., Шагидуллин Р. Р., Сагтарова Ф. К. В сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Химия, 1964, т. 6, с. 35.
92. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Деминцев В. Н. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 309.
93. Emmott R. J. Inst. Petrol., 1953, v. 39, p. 695.
94. Martin R. L., Grant J. A. Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 644.
95. McCoy R. N., Weiss F. T. Ibid., 1954, v. 26, p. 1928.
96. Klaas P. G. Ibid., 1961, v. 33, p. 1851.
97. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1783.

98. *Ляпина Н. К., Парнес З. Н., Толстиков Г. А., Парфенова М. А.* Тезисы докл. XV Научн. сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефлейтей. Уфа, 1979, с. 44.
99. *Никитин Ю. Е., Егуткин Н. Л., Малая И. П.* Там же, с. 50.
100. *Колядина О. А., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е.* В сб.: IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. Рига: Зиннатне, 1980, с. 212.
101. *Бикбаева Г. Г., Никитин Ю. Е., Барановская Э. М.* Тезисы докл. XV Научн. сессии по химии и технологии органических соединений. Уфа, 1979, с. 30.
102. *Никитин Ю. Е., Егуткин Н. Л., Муринов Ю. И., Ляпина Н. К.* Авт. свид. СССР 466182 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 13, с. 46.
103. *Никитин Ю. Е., Егуткин Н. Л.* Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2118.
104. *Никитин Ю. Е., Егуткин Н. Л.* Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 780.
105. *Муринов Ю. И., Колядина О. А., Никитин Ю. Е.* Авт. свид. СССР 606606 (1976); Бюл. изобр., 1978, № 18, с. 13.
106. *Бабец С. А., Хушвахтова С., Малых В. А., Чеголя А. С., Викторова Е. А.* Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 402.
107. *Бабец С. А., Хушвахтова С., Малых В. А., Чеголя А. С., Викторова Е. А., Ляпина Н. К.* Там же, 1976, т. 49, с. 209.
108. *Николаев А. В., Торгов В. Г., Михайлов В. А., Андреевский В. Н., Баковец К. А., Бондаренко М. Ф., Гильберт Э. Н., Котляровский И. Л., Мардежова Г. А., Шацкая С. С.* Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1970, вып. 4, № 9, с. 54.
109. *Розен А. М., Никитина В. С., Ляпина Н. К.* Радиохимия, 1972, т. 14, с. 582.
110. *Бочаров А. В., Филимонов Н. В., Никитин Ю. Е., Никитина В. С.* Цветные металлы, 1970, № 11, с. 36.
111. *Кузмичев Г. В., Никитин Ю. Е., Ляпина Н. К., Смышиляева А. В.* В сб.: Нефтехимический синтез и технический прогресс (тезисы докладов). Уфа, 1976, с. 103.
112. *Нуманов И. У., Гальперн Г. Д., Карапурова Е. Н., Скобелина Л. И.* В сб.: Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Высшая школа, 1968, т. 8, с. 397.
113. *Радцева Г. Е., Ляпина Н. К., Ряховская Н. Н., Сакаева К. Б.* Авт. свид. СССР 629211 (1977); Бюлл. изобр., 1978, № 39, с. 88.
114. *Богомолов Ю. Н.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Ленинград: Ленинградский инженерно-строительный ин-т, 1980.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР