

Академик С. С. НАМЕТКИН и А. С. СОСНИНА

МЕРКАПТАНЫ ИЗ ИШИМБАЕВСКОЙ НЕФТИ

Природа сернистых соединений нефтей „Второго Баку“ до сих пор почти не изучена. Мы поставили себе задачей хотя бы частично восполнить этот пробел на примере ишимбаевской нефти.

Сырьем для работы нам послужил погон ишимбаевской нефти в количестве 11 л, полученный перегонкой сырой нефти из железного кубика на голом огне до 200°. Последующая разгонка на 10-градусные и, далее, на 2—3-градусные фракции проводилась из колбы-пирекс с метровой колонкой. Чтобы ориентироваться в полученных фракциях, в них было определено содержание серы. В итоге, между фракцией 118—120° при 760 мм и фракцией 121—125° при 50 мм нами было обнаружено 5 пик с максимальным содержанием серы от 0,92 до 1,21% S. Соответствующие фракции были изучены нами в первую очередь.

После сравнительного опробования ряда методов выделения сернистых соединений из нефтяных фракций мы остановились на обработке последних насыщенным водным раствором сулемы. Во всех случаях мы наблюдали при этом выпадение осадков (меркуратов), которые после промывки серным эфиром либо получались в виде белых порошков, либо превращались в липкие, вязкие продукты.

Получаемые меркураты представляют собой сложную смесь комплексов различных сернистых соединений; выделение из них индивидуальных меркуратов путем перекристаллизации представляет значительные трудности, ведет к значительным потерям и не дает возможности добиться очистки кристаллических меркуратов от примеси липких продуктов. Ввиду этого вместо перекристаллизации мы стали очищать сырые меркураты путем экстракции в аппарате Сокслета, а именно, подвергая их сначала экстракции эфиром, а затем фракционированной экстракции спиртом. В результате при этом получалось несколько фракций кристаллов.

Кристаллы, плавящиеся, по возможности, в одном градусе, помещаются затем в колбу и обрабатываются сначала водяным паром; при этом иногда вместе с водой в приемник переходит некоторое количество малосернистого масла. После этого в колбу с осадком постепенно приливается из капельной воронки крепкая соляная кислота и одновременно пропускается водяной пар. В чистый приемник вместе с водой теперь поступает также сернистое масло, которое отделяется от воды, просушивается над хлористым кальцием и перегоняется. Таким образом иногда получается сразу индивидуальное сернистое соединение.

Во всех изученных нами фракциях была сделана качественная реакция на тиофен и его гомологи с изатином и серной кислотой. Ни

одна фракция не дала ни синей, ни красно-синей, ни красно-фиолетовой окраски, что указывало на полное отсутствие в них тиофена и его гомологов.

Для извлечения сернистых соединений все фракции подвергались многократной обработке, каждая в отдельности, насыщенным водным раствором сулемы. Обработка производилась небольшими порциями раствора сулемы при сильном перемешивании в продолжение 2—3 мин. Одна и та же порция сулемы применялась по 2—3 раза до тех пор, пока не прекращалось образование осадка. Тогда фракция обрабатывалась свежей порцией раствора сулемы до прекращения выпадения осадка.

Иногда исчерпывающее выделение сернистых соединений из одной и той же фракции осуществлялось обработкой насыщенным водным раствором сулемы до 9—10 раз и более. Всего нами было получено свыше 20 порций меркуратов; 5 из них были исследованы в первую очередь. Одни из них после промывки серным эфиром не менялись, оставаясь попрежнему в виде белых порошков; другие из порошкообразных превращались в вязкие, липкие продукты. Определение температуры плавления порошкообразных осадков показало, что все они плавятся в широких пределах от 115 до 180°.

Последующее разложение этих осадков с помощью соляной кислоты приводило к образованию свободных сернистых соединений, которые отгонялись водяным паром, как было указано выше.

Выделившееся сернистое масло повторно перегонялось с водяным паром, а затем было обработано спиртовым раствором сулемы. При этом все масла без исключения мгновенно и целиком переходили в осадки.

Порошкообразные осадки экстрагировались теперь в сокслете спиртом, причем большинство осадков в спирте почти не растворялось.

После экстракции спиртом осадки были вновь обработаны обычным путем соляной кислотой и перегонкой с паром.

Полученные в результате разложения жидкие вещества промывались водой до нейтральной реакции, сушились хлористым кальцием, перегонялись и были охарактеризованы.

Определение точки кипения производилось микрометодом по способу Сиволобова (1).

Определение ртути было произведено весовым путем по методу Мейкснера — Крекера (2).

Ниже приводятся результаты исследований меркуратов из некоторых фракций ишимбаевской нефти.

Вторичный бутилмеркаптан C_4H_9SH . Меркурат, полученный при обработке сернистого масла из нефтяной фракции 80—120° спиртовым раствором сулемы, почти не растворялся в спирте и очень легко растворялся в горячей воде. Это явление отмечалось различными авторами (3—5) для соединений, получаемых из меркаптанов обработкой сулемой в эквимолекулярных соотношениях. При характеристике этого образца меркурата мы не могли получить четкой точки плавления даже после повторного перевода вещества через ртутное соединение и последующей экстракции спиртом в течение 8 час. При его нагревании до 145—146° он превращался в желтый столбик. Аналогичное явление Бренке и Дворжак (6) отмечали для соединения, полученного при обработке вторичного бутилмеркаптана раствором сулемы. Определение ртути в этом меркурате дало следующие результаты:

I. 13,000 мг вещества: 7,900 мг Hg

II. 12,010 мг вещества: 7,270 мг Hg

Найдено %: Hg 60; 77; 60; 53

$C_4H_9S \cdot HgCl$. Вычислено %: Hg 61,68

Меркурат разлагался обычным способом соляной кислотой и обработкой водяным паром; было получено масло, в котором было определено содержание серы ламповым способом в растворе изобутилового спирта.

0,0340 г вещества; 7,6 мл HCl; $K_{\text{HCl}} = 0,9600$

Найдено %: S 34,33

$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$. Вычислено %: S 35,56

Приведенные данные говорят о том, что выделенное нами сернистое соединение представляет вторичный бутилмеркаптан. Это подтверждается сравнением физических констант нашего меркаптана с константами вторичного бутилмеркаптана по Л. Эллис и Е. Риду (7).

Наш меркаптан: $d_4^{20} = 0,8290$, $n_D^{20} = 1,4365$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$: $d_4^{25} = 0,8246$, $n_D^{25} = 1,4338$

Несколько пониженный процент серы в выделенном нами веществе следует отнести за счет погрешности примененной методики для определения серы. В литературе (8) также имеются указания на пониженный процент серы в меркаптанах в случае ее определения ламповым способом.

Первичный *n*-амилмеркаптан $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$. Меркурат из нефтяной фракции 120—125° также не растворялся в спирте и хорошо растворялся в воде. Точка плавления его также не была резкой; при 141—144° вещество начинало желтеть. Найденное содержание ртути отвечало составу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$.

I. 22,780 мг вещества; 13,500 мг Hg

II. 20,760 мг вещества; 12,305 мг Hg

Найдено %: Hg 59,26; 59,27

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}\cdot\text{HgCl}$. Вычислено %: Hg 59,14

Масло, выделенное при разложении этого меркурата, имело следующий элементарный состав:

I. 3,022 мг вещества; 6,463 мг CO_2 , 3,140 мг H_2O

II. 7,718 мг вещества; 16,384 мг CO_2 , 7,992 мг H_2O

Найдено %: C 58,33; 57,89; H 11,63; 11,59

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$. Вычислено %: C 57,61; H 11,61

Физические константы этого масла хорошо совпали с константами первичного *n*-амилмеркаптана (7).

Наш меркаптан: т. кип. 125° (755 мм), $d_4^{20} = 0,8390$, $n_D^{20} = 1,4450$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{SH}$: т. кип. 126,5° (760 мм), $d_4^{25} = 0,8375$, $n_D^{25} = 1,4440$

Ясно, что нами выделен первичный *n*-амилмеркаптан.

Изоамилмеркаптан $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$. Меркурат из нефтяной фракции 125—130° по элементарному анализу и содержанию ртути близко стоит к амилмеркаптану; однако при стоянии на воздухе он темнеет и приобретает запах сульфида.

Найденное содержание ртути соответствует составу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}\cdot\text{HgCl}$.

I. 21,560 мг вещества; 12,820 мг Hg

II. 12,690 мг вещества; 7,495 мг Hg

Найдено %: Hg 59,46; 59,06

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}\cdot\text{HgCl}$. Вычислено %: Hg 59,14

Масло, выделенное из этого меркурата, имело следующий элементарный состав:

I. 3,430 мг вещества; 7,418 мг CO_2 ; 3,589 мг H_2O

II. 4,790 мг вещества; 10,350 мг CO_2 ; 4,985 мг H_2O

Найдено %: C 58,98; 58,93; H 11,70; 11,65

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$. Вычислено %: C 57,61; H 11,62

Физические константы этого сернистого масла близко подходят к константам изоамил-меркаптана (Насини) (9).

Наш меркаптан: $d_4^{20} = 0,8322$, $n_D^{20} = 1,4445$

Изоамилмеркаптан: $d_4^{25} = 0,8347$, $n_D^{25} = 1,4412$

Повидимому, этот образец представляет собой изоамилмеркаптан, загрязненный алифатическим сульфидом, на примесь которого указывает потемнение его меркурата.

Гексилмеркаптан $C_6H_{13}SH$. Меркураты из нефтяных фракций 130—132° и 135—137° не удалось получить в кристаллическом виде; содержание углерода и водорода в выделенном из него масле близко к составу для $C_6H_{14}S$.

I. 3,080 мг вещества: 6,716 мг CO_2 ; 3,204 мг H_2O

II. 3,097 мг вещества: 6,770 мг CO_2 ; 3,200 мг H_2O

Найдено %: С 59,47, 59,62; Н 11,64, 11,56

$C_6H_{14}S$. Вычислено %: С 60,94; Н 11,94

Масло было охарактеризовано удельным весом и коэффициентом рефракции.

Наш меркаптан: $d_4^{20} = 0,8526$, $n_D^{20} = 1,4490$

$C_6H_{13}SH$: $d_4^{25} = 0,8383$, $n_D^{25} = 1,4473$

По своему составу и свойствам это масло ближе всего стоит к гексилмеркаптану. Следует отметить, однако, что константы гексилмеркаптана, по данным различных авторов (9, 10), различаются между собой весьма значительно.

Выводы. 1. Усовершенствован метод выделения сернистых соединений из нефтяных фракций с помощью сулемы, путем комбинирования фракционированной экстракции меркуратов с последующим разложением последних соляной кислотой.

2. Качественные реакции на ряде фракций ишимбаевской нефти указали на отсутствие в этой нефти сернистых соединений группы тиофена.

3. Впервые из ишимбаевской нефти выделены и идентифицированы следующие меркаптаны: вторичный бутилмеркаптан, *n*-амилмеркаптан, а, вероятно, также изоамилмеркаптан и гексилмеркаптан.

Поступило
24 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Сиволобов, *Ber.*, **19**, 795 (1886). ² А. Meixner u. F. Gröcker, *Microchemie*, **5**, Н. 7—9, 120 (1927). ³ S. Blackburn and F. Challenger, *J. Chem. Soc.*, 1872 (1938). ⁴ F. Challenger and A. A. Rawlings, *ibid.*, 868 (1937). ⁵ S. F. Birch and W. S. G. P. Norris, *ibid.*, **127**, 898 (1925). ⁶ A. Branke u. R. Dworzak, *Monatsh.*, **43**, 661 (1923). ⁷ L. Ellis and E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1674 (1932). ⁸ А. С. Браун и А. Н. Сиверцев, *Химия сернистых соединений жидкого топлива*, Л., 1937, стр. 302. ⁹ *Beilstein's Handb. d. org. Chem.*, **1**, 1918. ¹⁰ L. Ellis and E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932).