

М. Г. РУДЕНКО и В. Н. ГРОМОВА

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ  
НЕКОТОРЫХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 18 IX 1951)

Известно, что при перегонке сернистых нефтей в связи с термической неустойчивостью некоторых входящих в их состав сернистых соединений происходит выделение сероводорода. Это явление имеет большое значение как практическое (для вопросов коррозии аппаратуры), так и теоретическое (для суждения о первичности сернистых соединений, обнаруживаемых в нефтепродуктах).

Поэтому нам представляется, что определение термической стабильности сернистых соединений представляет большой интерес. В литературе этот вопрос освещен очень слабо, а применяемые для этих работ индивидуальные сернистые соединения ограничиваются жирным рядом.

Отто и Россинг (1) нашли, что этил-, *n*-пропил- и *n*-бутил-дисульфиды почти не разлагаются при нагревании, но что амилдисульфид постепенно разлагается при перегонке с образованием серы и сульфидов.

Фарагер, Морель и Комай (2) подвергли термическому разложению при 496° дисульфиды, сульфиды и тиофен. При этом было обнаружено выделение сероводорода.

Каном (3) было обнаружено, что октилмеркаптан может превращаться при нагревании в октилсульфид и сероводород.

Малисосом и Мэркфом (4) были изучены превращения алифатических меркаптанов в углеводородных растворах при температурах 300, 425 и 475°.

Имеется ряд работ (5-7), посвященных каталитическим превращениям некоторых сернистых соединений на Ni, Fe и алюмосиликате. Эти работы показали, что катализаторы оказывают влияние только на снижение температуры разложения и на увеличение степени разложения. Что касается закономерностей разложения в зависимости от строения сернистых соединений, то они остаются одинаковыми для каталитических и термических процессов.

Нами была определена термическая стабильность ряда индивидуальных сернистых соединений в чистом виде и в растворе фракции сураханского керосина с т. кип. 180—200°.

Прибор и метод работы. В печь с электрическим обогревом помещалась стеклянная трубка (диаметр 6 мм), наполненная 10 мл мелких кусочков углеродистой стали. Реакционная трубка соединялась одним концом с капельной воронкой и другим — с конденсаторами и приемниками для жидких продуктов, к которым присоединялись склянки Дрекселя, наполненные раствором хлористого кадмия для улавливания сероводорода. Трубка нагревалась и охлаждалась в токе азота. Весь опыт проводился также в токе азота.

Для всех опытов была принята объемная скорость 3. Сероводород определялся весовым методом.

Термическая стойкость меркаптанов (см. табл. 1). *n*-бутилмеркаптан (т. кип. 97—98°) уже при 150° начинает разлагаться с выделением 0,018% серы. При 200° он выделяет 0,028% и при 300° 0,622% серы.

Изобутилмеркаптан (т. кип. 88°), хотя и имеет температуру кипения на 10° ниже нормального, но обладает большей устойчивостью при нагревании. При 225° выделялись только следы серы, при 250° 0,036% и при 300° 0,440% серы.

Циклогексантиол (т. кип. 152—155°) начинает разлагаться при 200°. При дальнейшем повышении температуры количество выделяемой серы возрастало гораздо сильнее, чем у *n*-бутилмеркаптана: при 200° выделялось 0,03% серы, а при 300° 1,355%.

Тиофенол (т. кип. 165°), так же как и циклогексантиол, начинал разлагаться при 200° с выделением 0,0355% серы. С повышением температуры до 300° количество выделяемой серы повышалось до 0,511%. Дальнейшее повышение температуры до 400° резко увеличивало количество выделяемой серы до 2,775%.

Таблица 1

Термическая стойкость

Соединения	Т-ра кип. в °	Т-ра разложения в °	Выделившаяся сера в %
<b>Меркаптаны</b>			
Бутилмеркаптан . . . . .	97—98	150	0,018
		200	0,028
		300	0,622
Изобутилмеркаптан . . . . .	88	150	нет
		225	следы
		250	0,036
		300	0,440
Циклогексантиол . . . . .	152—155	150	нет
		200	0,03
		300	1,355
Тиофенол . . . . .	165	175	нет
		200	0,0355
		300	0,511
		400	2,775
<b>Сульфиды</b>			
Дифенилсульфид . . . . .	310	400	нет
		450	0,15
Диэтилсульфид . . . . .	92	250	нет
		350	следы
		400	0,017
		450	0,2915
Фенилциклогексилсульфид . . . . .	278—279	300	нет
		350	следы
<b>Тиофены</b>			
Тиофен . . . . .	84	500	нет
2,5-диметилтиофен . . . . .	137	450	»
		475	следы

Термическая стойкость сульфидов. Все принятые в работу сульфиды отличались высокой термической стойкостью независимо от их температуры кипения и класса. Но при сравнении термической

стойкости отдельных сульфидов между собою наиболее стойким оказался ароматический сульфид — дифенилсульфид (см. табл. 1).

Термическая стойкость тиофенов (см. табл. 1). Тиофен не разлагался при 500°. Введение в него жирных радикалов снижало его термическую стойкость. Так, 2,5-диметилтиофен начинал разлагаться уже при 475°.

Термическая стойкость тионафтена и тиантрена (см. табл. 2). Так как тионафтен (т. пл. 32°) и тиантрен (т. пл. 156°) являются твердыми веществами, то определение их термической стабильности проводилось нами в растворе сураханского керосина. Оба соединения показали высокую термическую стойкость. Тионафтен начинал разлагаться при 450° и тиантрен при 500°.

Таблица 2  
Термическая стойкость сернистых соединений, растворенных в керосине

Соединения	Сернист. соед., раствор. в керосине, в %	Т-ра опыта, при котор. происходит разлож., в °	Выделившаяся сера в %
Тионафтен . . .	5,0	450	следы
Тиантрен . . .	3,5	500	»

Определение термической стойкости некоторых сернистых соединений в керосиновом растворе. С целью выяснения влияния углеводородов на разложение сернистых соединений при перегонке нефти нами была определена термическая стойкость керосиновых растворов некоторых сернистых соединений. Концентрация определялась растворимостью испытуемого вещества в керосине.

Нами были приготовлены следующие растворы: 10% растворы тиофенола, фенилциклогексилсульфида, дифенилсульфида и 2,5-диметилтиофена, 5% раствор тионафтена и 3,5% тиантрена.

Проведенное исследование показало, что температура и степень разложения чистых сернистых соединений и их керосиновых растворов полностью совпадают.

Сравнение сернистых соединений по термической стабильности показало, что наименее стойкими оказались меркаптаны. При замене водорода в группе SH на радикал, т. е. при переходе меркаптанов в сульфиды, термическая стабильность повышалась во много раз. Следовательно, присутствие в соединении подвижного иона водорода, связанного с серой, делает молекулу менее стойкой к нагреванию. Для всех сернистых соединений, содержащих серу в цикле, характерна высокая термическая стойкость.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
14 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Otto u. A. Rossing, Ber., 19, 3134 (1886). <sup>2</sup> W. F. Faragher, J. C. Morrell and S. Comay, Ind. Eng. Chem., 20, 527 (1928). <sup>3</sup> H. Kahn, Chem. Abstr., 18, 1467 (1924). <sup>4</sup> W. M. Malisoff and E. M. Marks, Ind. Eng. Chem., 23, 1114 (1931). <sup>5</sup> J. C. Elgin, G. H. Wilder and H. S. Taylor, ibid., 22, 1284 (1930). <sup>6</sup> J. C. Elgin, ibid., 22, 1290 (1930). <sup>7</sup> J. Limido, I. A. Mallach et J. C. Jungers, Bull. Soc. Chem. Belg., 58, 350 (1949).