

А. Т. СВЯТОШЕНКО и А. С. НЕКРАСОВ

**АДСОРБИРУЕМОСТЬ НА СИЛИКАГЕЛЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ***(Представлено академиком С. И. Мироновым 24 IV 1954)*

Вопрос о разделении и выделении индивидуальных сернистых соединений с целью их дальнейшей идентификации представляется исключительно интересным. Методы хроматографии здесь приобретают особое значение. За исключением работы ⁽¹⁾, посвященной хроматографированию низкокипящих сернистых соединений на силикагеле, работы такого рода в оригинальной литературе отсутствуют.

С. С. Наметкиным еще в 1949 г. была поставлена задача изучения адсорбируемости индивидуальных сернистых соединений на силикагеле. В соответствии с этим в 1952—1953 гг. мы исследовали некоторые индивидуальные сернистые соединения, по своей химической природе и молекулярным весам отвечающие соединениям, содержащимся в керосиновых фракциях нефти.

Работа проводилась с искусственными смесями: индивидуальное сернистое соединение — растворитель, или сернистые соединения — ароматический углеводород — растворитель. В качестве растворителя применялась парафино-нафтенная часть керосина туймазинской нефти. Таким образом, смеси были близки по составу к керосинам девонских нефтей.

Применялись смеси, содержащие вещества в одинаковых молярных концентрациях (0,4 моля в 1 л), что обеспечивало получение сравнимых данных и позволяло судить о влиянии молекулярного веса на степень адсорбируемости сернистых соединений различных классов. При работе с трехкомпонентными смесями была сохранена прежняя молярная концентрация полярных веществ (т. е. 0,2 моля сернистого соединения и 0,2 моля ароматического углеводорода). Применявшиеся соотношения сернистого соединения и ароматического углеводорода были 1:1 и 1:3,3; таким образом, во втором случае наблюдалось такое же соотношение, как и в керосинах туймазинской нефти, т. е. приблизительно 7:23. В качестве адсорбента применялся силикагель марки МСМ, с крупностью зерен 150—200 меш и активностью по бензолу 12 (25% весовых от пропускаемой смеси).

Опыты велись при 19—20°. Количество смеси и силикагеля, размеры колонок и скорость фильтрования во всех опытах были одинаковыми. Постоянная скорость фильтрования (1 капля в 6 сек.) поддерживалась слабым отсосом водоструйного насоса (остаточное давление 740—745 мм); предварительными опытами было показано, что для высококипящих смесей при фильтровании под небольшим давлением или при незначительном разрежении результаты не изменяются.

Количество адсорбированного вещества, отнесенное к таковому в исходной смеси, мы принимали за степень адсорбируемости. Последняя определялась по разности содержания серы (ламповый метод) в исходной смеси и фильтрате. Точность определения составляла $\pm 0,5\%$ от количества адсорбируемого продукта.

Нами изучалась степень адсорбируемости индивидуальных сернистых соединений, выкипающих в пределах 84—320°, с молекулярным весом 84—260. Основная часть препаратов была синтезирована нами*. Константы полученных продуктов свидетельствовали о достаточной степени чистоты соединений. Кроме индивидуальных соединений, исследовался концентрат ароматических углеводородов, выделенный нами адсорбцией на силикагеле из керосина туймазинской нефти после гидроочистки (содержание серы 0,1%). Результаты хроматографирования двухкомпонентных смесей приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Хроматографирование двухкомпонентных смесей: сернистое соединение—растворитель

Сернистый компонент	Содерж. в исходн. смеси в %		Фильтрат в %			Адсорб. на силикагеле серн. соед. в %
	сернист. соединения	S	выход	S	серн. соед. в % от исх.	
Тиофан	4,94	1,25	83,3	0,21	2,5	97,5
Тиapiран	4,93	1,55	84,0	0,05	13,5	86,5
Фенилсульфид	9,38	1,74	83,0	0,64	30,5	69,5
Тионафтен	6,54	1,49	89,4	0,53	32,0	68,0
n-Бутилсульфид	7,10	1,51	85,0	0,63	33,8	66,2
Бензилсульфид	10,32	1,51	88,3	0,61	35,9	64,1
i-Бутилсульфид	7,20	1,55	85,3	0,71	39,0	61,0
Тиофен	4,17	1,33	90,7	0,57	40,2	59,8
i-Бутилдисульфид	8,68	2,86	84,7	1,54	45,4	54,6
i-Амилсульфид	8,50	1,55	85,8	0,83	45,8	54,2
n-Бутилдисульфид	8,72	3,01	86,0	1,65	47,2	52,8
Циклогексилсульфид	9,50	1,47	89,0	0,89	51,0	49,0
n-Гептилсульфид	11,40	3,36	89,0	0,92	59,7	40,3
n-Октилсульфид	12,70	1,55	90,6	1,15	67,7	32,3

Таблица 2

Хроматографирование двухкомпонентных смесей: ароматический углеводород—растворитель

Ароматический углеводород	Содерж. в исх. смеси в %	Фильтрат в %			Адсорб. на силикагеле углевод. в %
		выход	аромат.	аром. в % от исх.	
Кумол	5,92	85,8	3,70	55,7	44,3
α-Метилнафталин	7,02	87,8	2,85	35,6	64,4
Концентрат ароматических углеводородов	7,76	88,6	3,37	38,4	61,6*

* В фильтрате 0,01% серы.

Поставленные опыты показали, что степень адсорбируемости алифатических сульфидов с повышением молекулярного веса понижается, причем это понижение имеет линейную зависимость (см. рис. 1). Пользуясь графиком рис. 1, можно определить степень адсорбируемости еще неисследованных алифатических сульфидов.

* Дитиapiран был предоставлен Ю. А. Бедовым.

Хроматографирование трехкомпонентных смесей

Компоненты	Исходная смесь				Фильтрат в %			Адсорб. на силикаг. серн. соед. в %
	серн. соед. аром.	серн. соед. в %	аромат. в %	S в %	выход	S	серн. соед. в % от исх.	

Кумол М-120

Тиофан	1:1	2,69	3,03	0,95	85,7	нет	0	100,0
"	1:3,3	2,69	9,8	0,99	86,7	"	0	100,0
Фенилсульфид	1:1	4,58	3,05	0,79	86,1	"	0	100,0
"	1:3,3	4,52	10,12	0,76	86,7	0,20	22,2	77,8

 α -Метилнафталин М-142

Тиофан	1:1	2,71	4,08	0,98	85,2	0,03	2,2	97,8
"	1:3,3	2,61	11,35	0,94	85,5	0,09	8,3	91,7
Дитиапиран	1:3,3	2,90	11,5	1,61	89,8	0,11	6,2	93,8
Фенилсульфид	1:1	4,50	3,68	0,77	86,6	0,10	10,8	89,2
"	1:3,3	4,42	11,50	0,74	86,9	0,38	44,7	55,3
Фенилдисульфид	1:1	5,30	3,60	1,52	89,0	0,35	20,2	79,8

Концентрат ароматических углеводородов М-157,2

Тиофан	1:1	2,80	4,03	0,92	89,3	0,01	1,0	99,0
"	1:3,3	2,68	12,68	0,95	88,6	0,02	1,4	98,6
Фенилсульфид	1:1	4,57	3,90	0,78	86,7	0,09	9,8	90,2
"	1:3,3	4,51	12,65	0,79	88,9	0,33	37,0	63,0
Бензилсульфид	1:1	5,20	3,90	0,77	89,2	0,06	7,3	92,7
Бензилдисульфид	1:1	6,10	3,90	1,35	89,3	0,18	12,4	87,6
n-Бутилсульфид	1:1	3,63	3,03	0,78	88,8	0,11	12,4	87,6
"	1:3,3	3,64	13,20	0,78	89,4	0,29	33,5	66,5

Так как дитиапиран, бензилдисульфид и фенилдисульфид чрезвычайно слабо растворяются в парафино-нафтенной части керосина, для их растворения оказалось необходимым введение в смесь ароматики. В результате хроматографирования таких трехкомпонентных смесей (табл. 3) оказалось возможным определить положение этих сернистых соединений в общем ряду, приведенном в табл. 4, хотя их относительная степень адсорбируемости была определена в иных условиях.

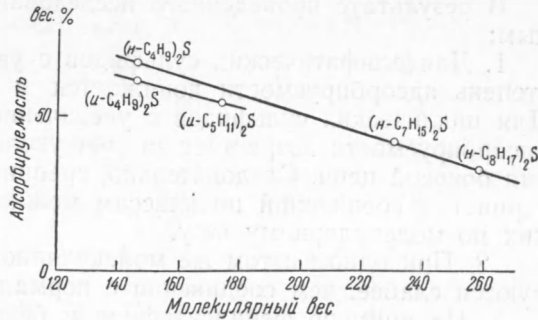


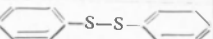
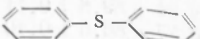
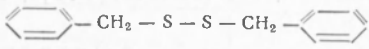
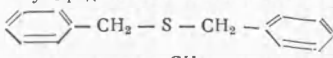
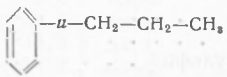
Рис. 1. Влияние молекулярного веса алифатических сульфидов на степень адсорбируемости

Из данных табл. 3 также видно, что во всех случаях увеличение концентрации ароматических углеводородов значительно понижает адсорбируемость сернистых соединений. Моноциклический углеводород — кумол влияет слабее, чем бициклический — α -метилнафталин, ароматический же концентрат занимает промежуточное положение. Фенил- и бензилдисульфиды адсорбируются слабее соответствующих сульфидов. Тиофан адсорбируется слабее дитиапирана.

Хотя найденные величины степени адсорбируемости соответствуют только конкретным условиям наших опытов, нет сомнения, что установленные при этом закономерности сохраняются и для других концентраций и компонентов. Сохранится порядок уменьшения степени адсор-

Таблица 4

Адсорбируемость сернистых соединений и ароматических углеводородов

Наименование	Адсорбир. на силикагеле серн. соед.	Наименование	Адсорбир. на силикагеле серн. соед.
Дитиапиран 	*	Фенилдисульфид 	*
Тиофан 	97,5	Концентрат ароматических углеводородов	61,6
Тиapiран 	86,5	<i>n</i> -Бутилсульфид ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) ₂ S	61,0
Фенилсульфид 	69,5	Бензилдисульфид 	*
Тионафтен 	68,0	Тиофен 	59,8
<i>n</i> -Бутилсульфид ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) ₂ S	66,2	Изобутилдисульфид ($i\text{-C}_4\text{H}_9$) ₂ S ₂	54,6
Бензилсульфид 	64,7	<i>n</i> -Амилсульфид ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) ₂ S	54,2
α -Метилнафталин 	64,4	<i>n</i> -Бутилдисульфид ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) ₂ S ₂	52,8
		Циклогексилсульфид 	49,0
		Кумол 	44,3
		<i>n</i> -Гептилсульфид ($n\text{-C}_7\text{H}_{15}$) ₂ S	40,3
		<i>n</i> -Октилсульфид ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) ₂ S	32,3

* Из трехкомпонентных смесей.

бирuemости различных сернистых соединений, влияние ароматических углеводородов и их концентрации, влияние молекулярного веса.

В результате проведенного исследования можно считать установленным:

1. Для алифатических сульфидов с увеличением молекулярного веса степень адсорбируемости понижается и имеет линейную зависимость. Для циклических сульфидов с увеличением молекулярного веса степень адсорбируемости возрастает за счет увеличения числа колец, а не наличия боковой цепи. Следовательно, сравнивать величину адсорбируемости сернистых соединений по классам можно только для соединений, близких по молекулярному весу.

2. При одном и том же молекулярном весе изо-соединения адсорбируются слабее, чем соединения с нормальной цепью.

3. На примере фенилсульфида и бензилсульфида показано, что введение боковой цепи понижает степень адсорбируемости.

4. Алифатические и ароматические сульфиды адсорбируются сильнее соответствующих дисульфидов. Тиapiран адсорбируется слабее дитиапирана.

5. Степень адсорбируемости тиофеновых соединений (тионафтен) выше, чем у алифатических сульфидов. Это не совпадает с выводами работы (1).

В работе принимала участие тов. Л. Д. Аристова.

Поступило
8 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. Haresnape, F. A. Fidler, R. A. Lowry, Ind. and Eng. Chem., **41**, 12, 2691 (1949).